

SÉRIE A, N° 1327

N° D'ORDRE :

2196

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond CHARONNAT

Pharmacien des Hôpitaux de Paris.
Assistant à la Faculté de Pharmacie.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS COMPLEXES DU
RUTHÉNIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juillet 1931 devant la Commission d'examen

MM. P. PASCAL.....	<i>Président.</i>
V. AUGER.....	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

SÉRIE A, N° 1327

N° D'ORDRE :

2196

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond CHARONNAT

Pharmacien des Hôpitaux de Paris.
Assistant à la Faculté de Pharmacie.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS COMPLEXES DU
RUTHÉNIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1931** devant la Commission d'examen

MM. P. PASCAL.....	<i>Président.</i>
V. AUGER.....	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire... M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires.</i>	{	H. LE CHATELIER.	A. LEDUC.
		H. LEBESGUE.	E. HEROUARD.
		A. FERNBACH.	

ÉMILE PICARD.....	Mathématiques supérieures.
E. GOUSSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT.....	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY.....	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PEREZ.....	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
LÉON BERTRAND.....	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Mathématiques générales.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN.....	Théories physiques.
E. ESCLANGON.....	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM.....	Botanique.

Professeurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A circular library stamp from the University of Leiden. The text "R. UNIV." is at the top, "BIBLIOTHEEK" is in the middle, and "LEIDEN" is at the bottom, all within a circular border.

B. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).	F. PICARD.....	Zoologie (Ev. ètres org.)
A. GUILLET.....	Physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.	M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
A. DEREIMS....	Géologie.	BEGHIN.....	Méc. théor. des fluides.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	FOCH.....	Méc. expér. des fluides.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	De BROGLIE.....	Théories physiques.
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
ROBERT-LEVY....	Zoologie.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
A. DEBIERNE....	Radioactivité.	PRENANT.....	Zoologie.
E. DARMOIS....	Physique.	P. JOB.....	Chimie générale.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND	Botanique (P.C.N.).		

Secrétaire, A. PACAUD

A Monsieur MARCEL DELÉPINE

Membre de l'Institut
Membre de l'Académie de Médecine
Professeur au Collège de France

En témoignage de ma reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551607_0026

A Monsieur PAUL PASCAL

Membre correspondant de l'Institut
Professeur à la Sorbonne

Hommage respectueux.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS COMPLEXES DU RUTHÉNIUM

Par R. CHARONNAT

INTRODUCTION

Quoique sa rareté le prive d'applications, le ruthénium est intéressant à plus d'un titre ; c'est le seul élément chimique qui manifeste les huit degrés de valence possibles et, dans ses combinaisons, il ressemble à la fois au fer-II, au cobalt-III, au titane-IV, au soufre-VI, au manganèse-VII, et à l'osmium-VIII. Les analogies sont étroites surtout avec le fer, homologue inférieur, et l'osmium, homologue supérieur, dans la classification périodique ; on peut remarquer que le poids atomique du ruthénium est à peu près la moyenne géométrique de ceux du fer et de l'osmium ($Ru/Fe = 1,821$; $Os/Ru = 1,877$) ; entre l'osmium, qui donne des combinaisons complexes parfaites et tend vers l'octovalence, et le fer, qui forme en général des combinaisons complexes imparfaites et tend vers la trivalence, quelle est, au point de vue chimique, la position du ruthénium ?

Lorsque j'abordai son étude en 1921, j'avais été frappé par quelques singularités ; la plupart de ses combinaisons complexes s'écartaient des types habituels ; point d'hexammine ou de pentammine, mais des composés tels que le rouge de ruthénium ammoniacal $Ru^2(OH)^2Cl^4(NH^3)^7$; point d'hexani-

trites, mais des nitrites comme $\text{Ru}(\text{NO}^2)^5\text{K}^2$ et $\text{Ru}^2\text{O}(\text{NO}^2)^{12}\text{K}^8$; des combinaisons nitrosées très robustes $\text{Ru}(\text{NO})\text{X}^5\text{M}^2$; deux chlorosels $\text{RuCl}^5\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$ avaient été décrits et Werner, à la fin de ses *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, enregistrait cette isométrie comme inexplicable avec sa théorie des combinaisons complexes. La chimie du ruthénium paraissait donc tout à fait propice pour mettre à l'épreuve la théorie de Werner, en élargir au besoin les cadres.

Afin de préciser la valence et la coordinence du ruthénium dans ses composés les plus fréquents, je me suis efforcé de trouver une combinaison typique, robuste, cristallisable, qui se classât dans une famille bien étudiée; le ruthénium-III-trioxalate de potassium, m'a servi ainsi de repère. Les relations avec les chlorosels ci-dessus ont révélé que l'un d'eux seulement correspondait au ruthénium trivalent; il y a une différence stœchiométrique entre les deux sels qui fait disparaître l'isométrie. Comme ces deux sels sont engendrés par la solution dite de sesquichlorure de ruthénium, il s'ensuit que celle-ci contient le ruthénium sous deux états de valence.

Ces points établis, l'examen des chlorosels et des oxalates a montré que le ruthénium ordinairement hexacoordonné peut aussi être octocoordonné. Au cours de cette étude, j'ai cherché à mettre en lumière les analogies et les oppositions entre les composés du ruthénium et ceux d'autres métaux trivalents. Les combinaisons complexes peuvent être ramenées à un petit nombre de types. La similitude des propriétés pour un même type tient surtout à la nature et à la disposition des constituants externes de l'ion complexe; l'influence de l'atome central apparaît davantage lorsqu'on considère la vitesse des réactions génératrices ou destructives. Pour la recherche des structures moléculaires, l'isomorphisme et les propriétés physiques sont un guide plus sûr que les transformations chimiques, car celles-ci peuvent

faire intervenir des migrations inattendues. Il y aurait beaucoup d'enseignements à tirer d'une chimie comparée où l'on suivrait la variation des propriétés physiques et chimiques d'un même type de combinaison en fonction de l'élément central. Cette étude a été seulement esquissée pour les nombreux représentants des chlorosels et oxalosels; je me propose de la développer ultérieurement.

J'ai enfin profité de la robustesse exceptionnelle du ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium pour effectuer un certain nombre de substitutions, afin de contrôler si la stéréochimie des combinaisons complexes est applicable au ruthénium.

L'exposé de mes investigations comprendra trois parties :

AVANT-PROPOS. — *Mise en solution du ruthénium
et techniques d'analyse.*

PREMIÈRE PARTIE. — *Chlorosels.*

Chapitre premier. — La prétendue isomérisation des chlorosels potassiques.

Chapitre II. — Chlorures de ruthénium.

Chapitre III. — Ruthénium-III-hexachlorures; ruthénium-III-aquopentachlorure; ruthénium-III-diaquotétrachlorure.

Chapitre IV. — Pyrolyse des chlorosels du ruthénium.

Chapitre V. — Complexes octocoordonnés du ruthénium.

DEUXIÈME PARTIE. — *Oxalosels.*

Chapitre premier. — Préparation et description des ruthénium-III-trioxalates.

Chapitre II. — Propriétés des ruthénium-III-trioxalates.

Chapitre III. — Produit intermédiaire et produit d'altération dans la préparation du ruthénium-III-trioxalate de potassium.

Chapitre IV. — Action de l'ammoniaque et des amines sur le ruthénium-III-trioxalate de potassium.

TROISIÈME PARTIE. — *Combinaisons nitrosées.*

Chapitre premier. — Combinaisons nitrosées chlorées (ou iodées) et oxalatées.

Chapitre II. — Combinaisons nitrosées monopyridinées. Dédoublément optique des ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates.

Chapitre III. — Combinaisons nitrosées dipyridinées.

Chapitre IV. — Combinaisons nitrosées éthylènediaminées.

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à M. le professeur Delépine, membre de l'Institut, auprès de qui ces recherches ont été faites. Non seulement il a mis à ma disposition le métal précieux nécessaire et son expérience des combinaisons complexes, mais depuis dix ans, d'abord comme élève, puis comme assistant, j'ai trouvé en lui l'initiation scientifique la plus large, l'exemple d'activité le plus stimulant, les marques de confiance les plus sensibles; à M. Delépine, je devrai la joie de la découverte, qui est sans prix.

Je remercie M. le professeur Pascal de m'avoir toujours réservé le meilleur accueil et d'avoir accepté la présidence de cette thèse.

AVANT-PROPOS

MISE EN SOLUTION DU RUTHÉNIUM ET TECHNIQUES D'ANALYSE

I. — MISE EN SOLUTION DU RUTHÉNIUM

J'ai utilisé du ruthénium commercial à peu près pur livré sous forme de mousse, et surtout du ruthénium provenant de recherches anciennes sur les métaux de la famille du platine, conservé sous la forme de résidus, papiers, poudres, où le ruthénium était mélangé à des métaux nobles ou communs.

Les combinaisons du ruthénium étant susceptibles de syn-cristalliser plus ou moins avec celles de l'osmium, du fer, du rhodium et de l'iridium, il importait avant tout d'isoler le ruthénium des autres métaux. D'autre part, tous les résidus de mes préparations : eaux-mères, papiers imprégnés, résidus d'analyses, ont été soigneusement conservés ; le métal précieux a été libéré de ses combinaisons par calcination, et, comme il n'était souillé d'aucun métal susceptible de former des combinaisons isomorphes avec les siennes, le traitement préliminaire du ruthénium pouvait être simplifié.

A. — Mise en solution du ruthénium en présence d'autres métaux susceptibles de l'accompagner dans ses combinaisons.

Dans ce cas, un seul procédé permet un isolement rigoureux du ruthénium : c'est la transformation en peroxyde volatil caractéristique du ruthénium et de l'osmium. L'os-

mium assez difficile à séparer du ruthénium dans les mélanges des métaux peut être isolé facilement dans les combinaisons solubles.

J'ai suivi le procédé de Claus (2,3) modifié par Debray et Joly (4). Le ruthénium brut est soigneusement réduit au rouge dans un courant de gaz d'éclairage, puis dans un courant d'hydrogène, et lavé à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau, pour enlever le fer et les métaux alcalins ou alcalinoterreux. Le métal précieux finement divisé et bien sec est transformé en perruthénate de potassium par fusion avec de la potasse caustique et du nitrate de potassium. J'ai employé pour 1 partie de ruthénium, 8 parties de potasse et 2,5 parties de nitre ⁽¹⁾.

La potasse est fondue dans une capsule d'argent à parois épaisses, le nitrate est broyé avec le ruthénium, le mélange pulvérulent est introduit par petites portions dans la potasse et le mélange est chauffé jusqu'à fusion complète pendant deux heures. On agite fréquemment avec une spatule. Le contenu de la capsule est coulé finalement sur une surface polie bien sèche, il s'y solidifie en plaques minces qui se détachent facilement. Elles ont la couleur vert très foncé du perruthénate et prennent au contact de l'air humide la couleur orangée du ruthénate.

100 gr. de masse fondue sont dissous dans 1 litre d'eau distillée, le mélange agité est abandonné à la décantation ;

(1) Les proportions de réactifs pour la fusion alcaline du ruthénium varient beaucoup avec les auteurs : voici les proportions employées pour 1 partie de ruthénium :

CLAUS (3)		Potasse 8 parties	Nitrate de potassium	2,66
CLAUS (3)		» 1 »	»	4
DEBRAY et JOLY (4).		» 8 »	»	2,50
GUTBIER et TRECKNER (5).		» 8,3 »	»	1
KRAUSS et KÜKENTHAL (12).		» 7,5 »	»	1
RUFF et VIDIC (14)		» 20 »	Permanganate	2
ANTONY et LUCCHESI (1).		» 6 »	Chlorate de potassium ?	
HOWE (9).		Bioxyde de sodium : 3 ou 4 fois le volume	du ruthénium.	

D'après CLAUS, l'emploi du nitrate ou du chlorate de potassium favorise l'oxydation, mais n'est pas indispensable.

il laisse déposer du ruthénium non attaqué et les autres métaux de la famille du platine. Lorsque le ruthénium est très divisé (précipité par réduction en milieux aqueux), la solubilisation par la potasse et le nitrate de potassium est rapide et complète; lorsque le ruthénium a été obtenu par réduction à chaud ou lorsqu'il est mélangé de platine ou d'iridium, l'attaque du ruthénium est toujours incomplète et doit être répétée plusieurs fois.

La solution décantée est versée dans un ballon à distiller de 2 litres, dont le corps est placé dans un bain-marie. Le ballon porte un tube de sûreté et un tube abducteur allant jusqu'au fond et amenant un courant de chlore purifié par lavage dans l'acide sulfurique. Le tube distillatoire, qui doit prendre naissance au bas du col, conduit les gouttelettes de peroxyde de ruthénium au milieu d'un ballon à tubulure et à long col contenant 250 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,19 avec 50 cm³ d'alcool à 95°; le col du ballon est en relation avec un flacon laveur contenant de l'eau destinée à retenir le chlorure de ruthénium éventuellement entraîné. L'appareil est terminé par un récipient contenant de la potasse pour absorber l'excès de chlore.

On fait d'abord passer un courant modéré de chlore dans la solution froide de ruthénate; lorsque le chlore cesse d'être absorbé, on commence à chauffer le bain-marie tout en augmentant la vitesse du courant de chlore. Quand le bain-marie est arrivé à l'ébullition, le peroxyde de ruthénium distille, rapidement entraîné par le chlore; lorsqu'en refroidissant par un papier mouillé le tube distillatoire, on ne voit plus apparaître de gouttelettes et que le contenu du ballon distillateur est à peu près incolore, l'opération est terminée.

Parfois il se produit dès le début du chauffage un dégagement gazeux dont le débit dépasse beaucoup celui du courant de chlore; c'est un dégagement d'oxygène provenant des réactions secondaires du chlore sur la potasse, favorisées

par la présence du ruthénium ; il peut arriver dans ces conditions qu'il ne distille point de peroxyde de ruthénium : il faut alors interrompre la distillation, remplacer l'eau du bain-marie par de l'eau froide, introduire 50 cm³ de lessive de potasse par le tube de sûreté et reprendre le chauffage avec un courant de chlore très lent.

Le contenu du ballon est conservé, évaporé et calciné pour récupérer les petites quantités de ruthénium qui n'ont pas été distillées et l'iridium qui a été plus ou moins solubilisé par la potasse.

La solution chlorhydrique contient une combinaison d'acide chlorhydrique et de chlorures de ruthénium. Quand l'osmium est présent dans le métal primitif, il suit le ruthénium et donne successivement un osmiate, un peroxyde et un chlorure. Il suffit de chauffer la solution chlorhydrique avec un peu d'acide azotique pour observer sur les parois du tube des gouttelettes huileuses de peroxyde d'osmium et l'odeur bien caractéristique et très sensible de ce composé (2×10^{-5} mg. par cm³) ; dans les mêmes conditions le ruthénium ne se transforme pas en peroxyde. Si la réaction de l'osmium est positive, toute la solution chlorhydrique est chauffée avec de l'acide azotique de densité 1,34 dans un appareil distillatoire rodé jusqu'à cessation de distillation du peroxyde d'osmium. La totalité du ruthénium qui reste en solution est alors sous la forme d'un chlorure nitrosé qui peut être employé directement pour la formation de chlorosels nitrosés, mais pour la préparation de combinaisons non nitrosées, le groupe nitrosé ne peut être éliminé directement ; il faut revenir au métal par évaporation à sec, puis réduction dans l'hydrogène ou au peroxyde en ajoutant un grand excès de potasse et en chauffant, après saturation par le chlore. Le ruthénium pur obtenu est traité comme précédemment ou suivant une des méthodes indiquées ci-dessous.

B. — Mise en solution du ruthénium en l'absence de métaux susceptibles de l'accompagner dans ses combinaisons.

On peut utiliser : *a*) une méthode par voie sèche (Claus (2), Joly (11), Miolati (13)), *b*) une méthode mixte par voie sèche et par voie humide (Claus (3), Debray et Joly (4), Krauss et Kükenthal (12)), ou *c*) une méthode par voie humide.

a) Le ruthénium chauffé dans un courant de chlore en présence de chlorure de sodium, se transforme en chlorosel, comme l'iridium et le rhodium. Cette méthode est pratique, mais je ne l'ai employée que rarement; elle sera étudiée plus loin.

b) *Méthode à l'hydroxyde.* — Cette méthode permet d'éviter la formation de peroxyde de ruthénium et l'emploi toujours désagréable du chlore. Le ruthénium est transformé comme précédemment en ruthénate; la solution orangée de ruthénate est décantée et filtrée sur amiante pour éliminer le ruthénium non attaqué ou l'hydroxyde précipité dans la solution sous l'influence de l'acide carbonique de l'air. Cette solution, traitée par l'acide nitrique (Claus (3), Gutbier (8)), ou l'alcool (Claus (3), Debray et Joly (4), Gutbier (6), (8), Krauss (12)) donne un hydroxyde qui se transforme facilement en chlorure par action de l'acide chlorhydrique.

Voici la technique de Krauss et Kükenthal (12) :

La masse provenant de la fusion alcaline de 10 g. de ruthénium est dissoute dans 500 cm³ d'eau, le liquide décanté et filtré est porté à 40°, puis additionné de 250 cm³ d'alcool à 95° et chauffé au bain-marie jusqu'à ce que le précipité se soit déposé; on le sépare et lave à l'eau. Cet hydroxyde retient énergiquement les sels alcalins; Gutbier et ses élèves (7) ont noté qu'un lavage prolongé pendant 29 jours ne débarrasse pas un tel hydroxyde de la totalité des sels alcalins.

Krauss et Kükenthal conseillent la méthode suivante pour obtenir un hydroxyde pur : l'hydroxyde brut est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et la solution évaporée à siccité. On reprend par l'eau, et la solution brune est additionnée d'une quantité suffisante de potasse ou de carbonate alcalin pour que l'hydroxyde précipite, la liqueur restant acide. Le précipité est alors séparé, lavé et séché. Il est, d'après Krauss, exempt d'alcali et de chlore. Je n'ai jamais réussi à obtenir de cette façon un précipité rigoureusement exempt d'alcali et de chlore. Cet hydroxyde, très soluble dans l'acide chlorhydrique, est insoluble dans l'acide sulfurique : une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique dilué le débarrasse bien du potassium, mais le précipité retient alors abondamment de l'acide sulfurique. Avec de l'acide sulfurique à 5 o/o la majeure partie de l'hydroxyde passe en solution colloïdale, noire, très stable.

Pour la préparation des chlorures de ruthénium, la méthode au peroxyde est donc indispensable; lorsqu'il s'agit de préparer des sels complexes de potassium, ce qui a été pour moi le cas le plus fréquent, la méthode de Krauss est très satisfaisante.

c) *Méthode à l'hypochlorite.* — Lorsque le ruthénium est pur et bien divisé, on peut même se dispenser de préparer le ruthénate par fusion avec la potasse et le nitre. Le ruthénium est immédiatement dissous par les hypochlorites (Schönbein (15). Joly a proposé ce procédé pour préparer de petites quantités de peroxyde et Howe et Mercer (9) pour doser le ruthénium. Ces derniers auteurs ont montré que les solutions de ruthénium dans l'hypochlorite sont stables et ne laissent point dégager de peroxyde en présence d'un léger excès d'alcali; l'état de division influe beaucoup sur la vitesse de dissolution qui est plus grande avec l'hypochlorite de sodium qu'avec l'hypochlorite de potassium.

La préparation d'un chlorosel de potassium peut être fondée sur les remarques suivantes :

1° L'hypochlorite de potassium dissout le ruthénium en donnant du peroxyde qui peut être retenu par un excès d'alcali sous forme de ruthénate, avec un dégagement intense d'oxygène (1).

2° Ce ruthénate est assez robuste pour qu'on puisse accélérer la dissolution en portant à l'ébullition, ce qui décompose l'excès d'hypochlorite.

3° La solution obtenue, traitée par l'acide chlorhydrique, précipite de l'hydroxyde de ruthénium qu'un excès d'acide redissout; en présence du chlorure de potassium formé dans la solution aux dépens de l'hypochlorite, la presque totalité du ruthénium précipite sous forme de chlororuthénate de potassium; à chaud, le chlorure de potassium est très soluble et diminue la solubilité du composé de ruthénium.

La technique suivante permet d'obtenir en moins de 2 heures quelques grammes de chlorosel. Une solution de potasse à peu près normale est saturée de chlore à froid; à 9 volumes d'hypochlorite on ajoute 1 volume de solution primitive. Dans un ballon, la mousse de ruthénium est traitée par cette solution, d'abord à froid, puis à l'ébullition; la solution est filtrée sur amiante, additionnée d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) jusqu'à ce que tout le précipité formé se dissolve à chaud; on fait bouillir le tout et concentre jusqu'à ce que, le chlorosel brun ayant cristallisé, les cristaux de chlorure de potassium apparaissent à chaud; on filtre alors rapidement la solution bouillante et fait recristalliser 2 fois le chlorosel brun. La nécessité d'employer un excès d'hypochlorite rend cette méthode peu pratique pour la préparation en grand, mais elle est plus expéditive que les autres pour atteindre une combinaison soluble du ruthénium.

(1) L'hypobromite de sodium dissout le ruthénium beaucoup plus mal que les hypochlorites et l'eau de chlore donne surtout du peroxyde volatil. Les autres sels oxygénés du chlore ne solubilisent pas le ruthénium.

II. — TECHNIQUES D'ANALYSE

Le dosage du ruthénium s'effectue sans difficulté dans ses combinaisons en chauffant celles-ci vers 600° pendant une demi-heure ou 1 heure dans un courant d'hydrogène et laissant refroidir dans le même courant. Dans tous les cas, le métal précieux est libéré.

Lorsque la combinaison est un halogénure de ruthénium, un acide complexe, un sel ammoniacal ou une ruthéniammine, le résidu, dans la nacelle d'analyse, est constitué par du ruthénium pur qu'il suffit de peser. Dans ces conditions, on obtient un métal blanc brillant.

Si la matière analysée est un chorosel alcalin ou alcalino-terreux, le résidu est formé de chlorure soluble et de ruthénium métallique qui se présente alors sous une forme noire ; il suffit de traiter par l'eau pour dissoudre le chlorure ; le métal insoluble est recueilli sur un filtre sans cendres et calciné ; le ruthénium retient alors, d'après Joly, de petites quantités de métal alcalin, et il faut réduire à nouveau, laver et calciner ; Howe et moi-même avons constaté que les quantités de sel alcalin retenu sont très faibles, de l'ordre de 1 0/00 ; mais ce traitement est nécessaire pour un dosage précis du ruthénium ; pendant l'incinération du filtre, le métal est toujours quelque peu transformé en bioxyde, et il est indispensable de le soumettre à une nouvelle réduction à chaud dans l'hydrogène ; le pouvoir d'occlusion du ruthénium pour l'hydrogène étant négligeable, le refroidissement peut être poursuivi dans le courant d'hydrogène ; la calcination ne doit pas être prolongée trop longtemps ; à partir de 600°, le ruthénium commence à former du peroxyde RuO_4 volatil.

Dans l'analyse des ruthénium-oxalates, le ruthénium après réduction est traité de la même façon ; le carbonate qui l'accompagne est transformé en sulfate pour le dosage du métal alcalin ou alcalino-terreux.

Avec les chlorosels, le résidu soluble est transformé : partie en sulfate pour le dosage du métal alcalin, partie en chlorure d'argent pour le dosage du chlore.

L'hydracide formé dans la réduction ⁽¹⁾ a été, suivant les cas, recueilli dans une solution de nitrate d'argent, ou fixé sur du carbonate de calcium ou du carbonate de sodium neutre anhydre et exempt de chlore, chauffé au rouge dans la partie rétrécie du tube d'analyse ; lorsqu'il se dégage dans la réduction du chlorure d'ammonium, l'emploi d'une solution de nitrate d'argent est insuffisant pour retenir tout l'hydracide ; l'halogène a été dosé à l'état d'halogénure d'argent par les procédés classiques. Les groupes oxaliques dans les ruthénium-oxalates ont été dosés volumétriquement par le permanganate de potassium en milieu acide, après décomposition de la substance par un léger excès de potasse, séparation de l'hydroxyde formé et lavage de celui-ci avec une solution de sulfate de potasse.

L'eau a été déterminée le plus souvent par perte de poids à une température convenable, après vérification que la perte était bien constituée par de l'eau ; dans quelques cas, j'ai effectué le dosage direct de l'eau en chauffant le sel pulvérisé mélangé d'oxyde de cuivre sec dans un tube de 5 mm. de diamètre sur 20 cm. de longueur, fermé à l'une des extrémités, et recueillant l'eau dans un tube à ponce sulfurique. Dans beaucoup de cas, le dosage direct de l'eau est impossible ou très délicat ; la teneur en eau a été déduite alors des dosages des autres éléments, dosages qui pouvaient être effectués avec une grande précision.

L'ammoniaque a été dosée par action de l'hypobromite et mesure de l'azote dégagé ; la distillation et le titrage conduisent en général à des résultats médiocres. Le dosage de la pyridine par distillation donne le plus souvent des résultats trop grossiers pour fournir une indication utile ; le dosage

(¹) Le chlore ainsi dosé est noté dans les analyses : Cl vol. (volatilisable).

du ruthénium et du chlore suffit alors pour fixer le nombre de molécules de pyridine présentes dans la combinaison complexe, en raison du poids moléculaire élevé de la pyridine. Dans quelques cas douteux, le micro-dosage de l'azote a permis de fixer la composition cherchée de combinaisons renfermant de la pyridine ou de l'éthylènediamine (¹).

(¹) Dans les formules, le symbole py désigne la pyridine C^5H^5N , et le symbole en, l'éthylènediamine $H^2N.CH^2.CH^2.NH^2$; M_{III} représente un métal trivalent, Me_1 un métal monovalent.

Les abréviations bibliographiques sont celles adoptées pour le *Traité de Chimie minérale* publié sous la direction de M. PASCAL (Masson, éd.).

AVANT-PROPOS

BIBLIOGRAPHIE

1. U. ANTONY et A. LUCCHESI. *Gazz. chim. ital.*, 29[11] (1899), 82.
 2. C. CLAUS. *J. prakt. Chem.*, 34 (1845), 173.
 3. C. CLAUS. *Bull. Acad. Sc. St-Petersbourg* [2] 1 (1859), 97
d'après *J. prakt. Chem.*, 79 (1860), 28.
 4. H. DEBRAY et A. JOLY. *C. R.*, 106 (1888), 328.
 5. A. GUTBIER et C. TRENCKNER. *Z. anorg. Chem.*, 45 (1905), 166.
 6. A. GUTBIER et F. RANSOHOFF. *Z. anorg. Chem.*, 45 (1905), 243.
 7. A. GUTBIER, G. A. LEUCHS et H. WIESSMANN. *Z. anorg. Chem.*,
95 (1916), 177.
 8. A. GUTBIER. *Z. anorg. Chem.*, 109 (1920), 187.
 9. J. L. HOWE. *J. am. chem. Soc.*, 23 (1901), 775.
 10. J. L. HOWE et F. N. MERCER. *J. am. chem. Soc.*, 47 (1925),
2926.
 11. A. JOLY. *C. R.*, 107 (1888), 994.
 12. F. KRAUSS et H. KÜKENTHAL. *Z. anorg. Chem.*, 132 (1924), 315.
 13. A. MIOLATI et C. C. TAGIURI. *Gazz. chim. ital.*, 30[II] (1900), 511.
 14. O. RUFF et F. VIDIC. *Z. anorg. Chem.*, 136 (1924), 49.
 15. C. F. SCHÖNBEIN. *Ann. Chim. Phys.* [4], 7 (1866), 103.
-

CHAPITRE PREMIER

LA PRÉTENDUE ISOMÉRIE DES CHLOROSELS POTASSIQUES

Le ruthénium forme quatre chlorosels potassiques dont la découverte est plus ou moins ancienne ; la nature de l'un d'eux, nitrosé, rouge $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ est bien établie depuis 1888 ; les trois autres, un chlorosel noir $[\text{RuCl}^6]\text{K}^2$, un chlorosel brun $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ et un chlorosel rouge $[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{K}^2$ ont fait l'objet de nombreuses publications ; rectifiant la formule du chlorosel brun, j'ai pu établir leurs véritables rapports en 1925 ; mes conclusions, d'abord repoussées par divers auteurs, ont été finalement adoptées ; c'est l'exposé critique de cette question très controversée que je vais développer.

..

Claus, qui découvrit le ruthénium en 1844, signala dès 1845 (12) 2 chlorosels de ruthénium et de potassium ; le premier était obtenu à partir du métal par fusion avec du nitrate de potassium, précipitation de la solution de ruthénate par une petite quantité d'acide nitrique, dissolution dans l'acide chlorhydrique de l'hydroxyde noir et addition à la solution concentrée du chlorure de ruthénium d'une solution saturée de chlorure de potassium. Il obtenait ainsi une poudre cristalline brune tirant sur le violet ; au grossissement de 400 diamètres, elle se montrait formée de petits cristaux cubiques ou octaédriques ; ce composé était peu soluble dans l'eau et sa solution aqueuse se décomposait par

chauffage, devenait noire et trouble et formait un volumineux précipité noir. Claus a remarqué l'hétérogénéité du chlorosel isolé dans certaines préparations : trois formes cristallines correspondant, dit-il, à trois degrés chlorés du ruthénium. Il attribuait au sel qui cristallise en octaèdres transparents jaunes la formule : $2\text{KCl}^2 + \text{Ru}^2\text{Cl}^6$, avec $\text{Ru} = 52$, ce qui se traduit dans l'écriture actuelle par RuCl^5K^2 (trouvé $\text{Ru} : 28,96$; $\text{K} : 21,45$; Cl fixe : $19,35$; Cl total : $48,30$ et $48,95$).

Sainte-Claire Deville et Debray en 1859 (2) ont préparé également ce chlorosel brun à partir d'un oxyde cristallin (RuO^2 en prismes à base carrée de la forme de l'étain oxydé), sans donner d'autre indication sur le mode de préparation. Ils ont trouvé à l'analyse : $\text{Ru} : 29,7$; Cl vol. : $30,2$; $2\text{ClK} : 40,0$.

En 1860, Claus (2) a précisé la préparation et les propriétés d'un second chlorosel potassique, rouge, très soluble dans l'eau et constituant une des combinaisons les plus stables du ruthénium. Il lui attribuait la formule $\text{KaCl}, \text{RuCl}^2$, ce qui avec les symboles actuels correspond à RuCl^6K^2 . D'après Claus, ce sel était identique à celui que Berzélius (5) prenait pour un sel double de sesquichlorure d'iridium et de chlorure de potassium.

La nature vraie de ce chlororuthénate a été reconnue beaucoup plus tard, en 1888, par Joly (29) ; il renferme 5 et non 6 atomes de chlore comme le croyait Claus (qui dosait seulement le chlore retenu par le potassium), un groupe nitrosé NO tenant la place du sixième atome de chlore supposé. Le chlorosel rouge très soluble est donc le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium.

Le chlorosel brun peu soluble a été considéré jusqu'à ces dernières années comme ayant la constitution que lui attribuait Claus ; ce point de vue est également inexact.

Antony et Lucchesi (1) en 1899 ont préparé de nouveau un chlorosel de ruthénium et de potassium ; il était obtenu

à partir du ruthénium par fusion avec de la potasse, du nitrate et du chlorate de potassium (dans un second travail avec de la potasse et du chlorate seulement); la solution de ruthénate était traitée par l'acide chlorhydrique, le mélange évaporé à sec, repris par l'eau froide et débarrassé de l'excès de chlorure de potassium par cristallisations fractionnées répétées. Ce sel a été décrit comme formé de petits cristaux rouge-brun, à peine solubles dans l'eau froide, insolubles en présence de chlorure de potassium, solubles dans l'eau chaude avec altération partielle. Les auteurs lui ont attribué la formule $\text{Cl}^4\text{Ru}, 2\text{ClK}$, d'après les résultats analytiques suivants :

	Ru	Cl vol	ClK
Trouvé	25,912	36,074	37,936
Calculé	25,897	36,109	37,993

Le chlore fut dosé sur 1 g. 289 de matière, en évaluant la perte dans un courant d'hydrogène ; dans une autre analyse, le chlore total fut déterminé sur 1 g. 025 par traitement avec du carbonate de sodium : trouvé : 54,146 ; calculé : 54,163.

Malgré la précision des résultats analytiques, les circonstances de préparation, la couleur brune, l'insolubilité dans l'eau froide permettent aujourd'hui de croire que le chlorosel d'Antony et Lucchesi n'était pas un ruthénium-IV-hexachlorure de potassium, mais au moins en majeure partie, un ruthénium-IV-hydroxopentachlorure.

En 1900 Miolati et Tagiuri (32) préparèrent le chlorosel brun par une autre voie. Joly (29) avait déjà signalé que lorsqu'on chauffe le ruthénium mélangé de chlorure de potassium ou de sodium dans un courant de chlore, on obtient un sesquichlorure de ruthénium, tous les procédés de chloruration échouant pour obtenir un chlororuthénate (conclusions qui sont inacceptables aujourd'hui).

Miolati et Tagiuri ont fait agir de même le chlore sur un mélange de ruthénium et de chlorure de sodium ; le produit chloré était lixivié avec de l'eau ; la solution, d'une colora-

tion rouge-brun intense, traitée par une solution concentrée de chlorure de potassium donnait en peu de temps un précipité brun violacé. Ce précipité lavé avec une solution de chlorure d'ammonium, puis avec de l'alcool chlorhydrique et séché à l'air, a donné à l'analyse :

	Ru	Cl (perte)	ClK
Trouvé.	27,11	33,01-32,73	39,21
Calculé pour RuCl^6K^3 . . .	25,9	36,11	38,0
Calculé pour RuCl^5K^3 . . .	28,47	29,77	41,77
Calculé pour $\text{RuCl}^3\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$.	27,10	33,14	39,76

Les auteurs ont adopté pour leur composé la formule $\text{Cl}^3\text{Ru}, 2\text{ClK}, \text{H}^2\text{O}$. Les eaux-mères, concentrées, ont laissé déposer à chaud une poudre quasi-noire, formée de cristaux peu solubles, pour lesquels ils ont déduit de la perte dans un courant d'hydrogène (29.96 o/o) une formule anhydre $\text{Cl}^3\text{Ru}, 2\text{ClK}$.

Pour expliquer la formation de chlororuthénite, Miolati et Tagiuri ont admis qu'il se formait d'abord un sel correspondant au tétrachlorure de ruthénium, s'altérant en solution diluée ou au contact des corps organiques (papier du filtre).

Howe, en 1901 (23), puis en 1904 (24) apporta une contribution essentielle à l'étude des chlorosels du ruthénium. Il préparait ces combinaisons à partir d'un chlorure qu'il considérait comme du trichlorure et qu'il obtenait avec l'acide chlorhydrique et le peroxyde de ruthénium ou bien l'hydroxyde provenant du traitement du peroxyde par la potasse alcoolique. L'addition des chlorures alcalins donna des chlorosels bruns ; Howe décrivit ceux de cæsium et de rubidium avec 1 molécule d'eau ; il fit vérifier par un de ses élèves, Graybill, que le chlorosel brun de potassium préparé selon la méthode de Miolati correspond à la formule $\text{RuCl}^5\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$. Howe découvrit une nouvelle série de chlorosels en soumettant au préalable la solution diluée du chlorure à une longue ébullition avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool.

La coloration passe graduellement du rouge jaunâtre foncé à une teinte plus claire; si on évapore alors en présence d'un chlorure alcalin, on obtient des cristaux rouges différents des premiers. Howe décrit les sels rouges de cæsium et de rubidium (23), puis celui de potassium (24); il nota que le changement peut être produit par d'autres agents que l'alcool, tels l'acide oxalique ou le chlorure stanneux. Il nomma les nouveaux sels : « aquo » chlorruthénates $X^2Ru(OH^2)Cl^5$, les chlorosels bruns étant nommés chlorruthénites hydratés et formulés $X^2RuCl^5 \cdot H^2O$. Les premiers sont stables à 140^0 , mais perdent rapidement leur eau à 180^0 , laissant le sel $RuCl^5K^2$, dont la solution donne les réactions du sel aquo originel. La réaction la plus caractéristique des sels aquo est obtenue avec les vapeurs de chlore (ou de brome) qui noircissent leurs solutions et précipitent des chlororuthénates X^2RuCl^6 (ou des bromoruthénates). Le chlorruthénate de potassium est un sel noir avec éclat verdâtre, très soluble dans l'eau, et rapidement décomposable par l'eau froide. Howe attira ainsi l'attention sur l'existence de trois paires d'isomères :

$RuCl^5K^2 \cdot H^2O$	chlorruthénite monohydraté
$Ru(OH^2)Cl^5K^2$	« aquo » chlorruthénate
$RuCl^5K^2$	chlorruthénite de Miolati
$RuCl^5K^2$	« aquo » chlorruthénate déshydraté
$RuCl^6K^2$	chlorruthénate d'Antony et Lucchesi
$RuCl^6K^2$	chlorruthénate de L. Howe.

Werner (38), dans les dernières lignes de la première édition de sa théorie des combinaisons complexes, a classé ces isoméries parmi les phénomènes inexpliqués par ses hypothèses; il attribua la formule $[Ru(OH^2)Cl^5]K^2$ au sel de Howe.

En 1905, Gutbier et Trenckner (20) préparèrent à partir de la solution chlorhydrique du peroxyde les chlorosels bruns de cæsium, rubidium, ammonium et potassium qui furent obtenus anhydres et formulés $RuCl^5M^2$.

Bellucci en 1912 (4), comparant les chlororuthénates potassiques d'Antony et Lucchesi et de Howe tenta d'appliquer à ce cas d'isomérisie, non prévu par la théorie de Werner, une suggestion de Briggs (6) qui expliquait l'existence de 2 ferricyanures de potassium $[\text{FeCy}^6]\text{K}^2$ en attribuant, par rapport à l'ion complexe, des positions différentes aux ions potassium extracoordonnés. Dans le cas des ferricyanures de potassium, l'explication s'est montrée inutile, l'isomérisie s'étant par la suite révélée inexistante.

En 1921, Gutbier, Falco et Vogt (21) reprirent l'étude du chlorosel brun de potassium. Ils partaient d'une solution de chlorure de ruthénium préparée avec le peroxyde et l'acide chlorhydrique, titrant 6,9 o/o d'un chlorure considéré comme RuCl^3H^2 ; ce chlorure était additionné à froid de chlorure de potassium en quantité théorique; le précipité obtenu était recristallisé dans l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à ce que l'examen microscopique révélât un produit homogène. Les auteurs ont insisté sur ce fait curieux que le chlorure de ruthénium traité par le chlore, puis par un chlorure alcalin ne donne pas d'hexachlorosel; le produit obtenu, recristallisé dans l'acide chlorhydrique saturé de chlore, ne donne pas non plus d'hexachlorosel, mais seulement un pentachlororuthéniate (1). Cette fois le sel de potassium a toujours été obtenu hydraté $[\text{RuCl}^5]\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$, en très petits octaèdres brun-rouge; ce sel, stable à l'air, libère son eau par chauffage, mais en se décomposant, car une bande de papier tournesol bleu devient rouge au-dessus de la substance dans l'étuve. Les auteurs ont noté que le sel de rubidium était hydraté aussi; le sel de cæsium ne fut obtenu hydraté qu'une seule fois.

(1) Dans la nomenclature de Werner et des auteurs allemands, la valence du métal central est désignée par la voyelle qui précède la désinence ate :

ruthénium divalent : $[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^3]\text{K}^3 =$ aquopentachlororuthénoate,

ruthénium trivalent : $[\text{RuCl}^3]\text{K}^2 =$ pentachlororuthéniate,

ruthénium tétravalent : $[\text{RuCl}^5]\text{K}^2 =$ hexachlororuthéneate.

Voici les résultats analytiques sur lesquels les auteurs ont appuyé la formule $\text{RuCl}^5\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$:

	Ru	Cl total	K	H ² O
Calculé $\text{RuCl}^5\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$.	27,10	47,26	20,84	4,80
Trouvé 1.	{ 27,07-27,06 27,03	47,46	21,39	3,10 à 180°
» 2.	27,12-27,08	46,74	19,74	
» 3.	{ 27,43-27,15 26,82-26,79	47,21	20,63	4,12 à 275°
» 4.	{ 26,90-26,92 27,34-27,29	47,07-47,04	21,08	5,06-5,46 à 275°

1) Octaèdres très petits, rouge-brun ;

2) les mêmes cristaux après 9 mois de séjour à l'air pendant un été chaud ;

3) après saturation de la solution par le chlore et recristallisation dans l'acide chlorhydrique dilué saturé de chlore ;

4) gros cristaux obtenus au-dessus de l'acide sulfurique concentré.

Les auteurs se sont efforcés également d'atteindre le chlorosel anhydre. Voici les résultats analytiques obtenus :

	Ru	Cl total
Après chauffage au bain d'air à 125° à poids constant	28,88	49 0
Après chauffage dans un courant de chlore	28,01	49,52
Calculé pour RuCl^5K^2	28,47	49,64

Krauss en 1921 (30), dans des conditions analogues, réussit à obtenir des hexachlororuthéneates. Il préparait une solution de chlorure de ruthénium à 1,7 o/o de ruthénium en faisant agir l'acide chlorhydrique concentré en grand excès sur le peroxyde de ruthénium, diluait avec de l'eau et ajoutait une solution de chlorure de potassium à 5 o/o. Le précipité était filtré, lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué chaud. Les sels de cæsium et rubidium rouge-brun foncé contenaient 1 molécule d'eau ; les résultats analytiques, satisfaisants pour le sel de cæsium, s'écartaient un peu des valeurs théoriques pour le sel de potassium :

	Ru	Cl
Trouvé,	25,63-26,23-26,30	49,40-50,93-50,24
Calculé $\text{RuCl}^6\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$. .	24,76	51,81
» RuCl^6K^2	25,90	54,18
» $\text{RuCl}^5\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$. .	27,10	47,26

Krauss a noté que les sels de potassium et de rubidium ne paraissent pas homogènes au microscope et semblaient contenir un peu de pentachlororuthéniate RuCl^5X^2 .

Aoyama (3) a précisé les conditions de préparation des ruthénium-IV-hexachlorures de potassium et d'ammonium ; le sel de potassium cristallise anhydre ; il a été obtenu en partant du peroxyde de ruthénium et de l'acide chlorhydrique concentré, évaporant au bain-marie dans un courant de chlore et de gaz chlorhydrique et ajoutant à la solution concentrée une solution saturée chaude de chlorure de potassium dans l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité, lavé avec de l'acide chlorhydrique saturé de chlore, puis 3 fois avec de l'alcool anhydre, se présente comme celui de Howe en cristaux très facilement solubles dans l'eau, ce qui le différencie de la préparation d'Antony. Ce ruthénium-IV-hexachlorure de potassium chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à 500° ne manifeste aucune modification, mais au-dessus de cette température il perd du chlore et son poids devient constant entre 540° et 560° . Le résidu est un ruthénium-pentachlorure de potassium — RuCl^5K^2 — que Aoyama nomme sel γ , par opposition aux deux premiers sels de même formule, comparés par Howe : l'aquopentachlororuthénite deshydraté ou sel β et le chlorosel brun anhydre ou sel α .

Gutbier et Niemann (2) montrèrent presque aussitôt l'identité des propriétés des sels β et γ .

Il y a dans les faits précédents des contradictions graves. La solution de chlorure de ruthénium saturée de chlore a donné à Gutbier, Falco et Vogt un chlorosel de ruthénium-III ; dans des conditions analogues, Aoyama a obtenu un sel qui

correspond manifestement au ruthénium tétravalent. Il est surprenant que le chlororuthénite brun ne donne pas de chlororuthénate sous l'action du chlore, alors que cette transformation se fait si facilement à partir du chlororuthénite rouge. Ces contradictions disparaissent si l'on admet que le chlorosel brun ne correspond point au ruthénium trivalent, mais au ruthénium tétravalent; alors le sel brun et le sel rouge ne sont pas isomères; différant par le degré de valence du ruthénium, ils ne peuvent avoir la même composition. La différence de valence se traduit dans la formule par un atome d'hydrogène en moins : le sel rouge β a pour formule $\text{Ru}_{\text{III}}(\text{OH}^3)\text{Cl}^3\text{K}^2$ et le sel brun α $\text{Ru}_{\text{IV}}(\text{OH})\text{Cl}^5\text{K}^2$. Le premier est un ruthénium-III-aquopentachlorure, le second un ruthénium-IV-hydroxopentachlorure. Les dosages de ruthénium, de chlore et de métal alcalin ne peuvent permettre de différencier les deux compositions; de l'une à l'autre ils diffèrent de $1/375 = 0,0026$. On peut évidemment faire un dosage de chlore qui comporte une telle précision, mais la pureté des substances soumises à l'analyse et particulièrement du chlorosel brun, produit difficile à purifier, enlève tout espoir d'une précision de cet ordre.

Plusieurs faits déjà exposés permettaient aussi d'appuyer cette hypothèse publiée dès 1925 (10, 11).

1° Les sels rouges ne se forment à partir des sels bruns que par l'action prolongée de corps qui sont des réducteurs : alcool, acide oxalique, chlorure stanneux (Howe). Inversement le chlore transforme les sels rouges en ruthénium-IV-hexachlorures (Howe, Gutbier), où la quadrivalence du ruthénium n'est pas contestable.

2° Les sels rouges perdent 1 molécule d'eau entre 140^0 et 180^0 ; les expériences de Howe là-dessus sont bien nettes; par contre, les sels bruns renferment presque toujours moins d'eau que n'en comporte la formule $\text{RuCl}^3\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$. A une température suffisante $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^3]\text{K}^2$ doit perdre 1 molécule d'eau pour 2 atomes de ruthénium; Gutbier a trouvé 3,10

à 180°. Il faut élever la température à 275° pour leur faire perdre 4,12, 5,06, 5,46 o/o, mais alors Gutbier a constaté qu'un peu d'acide chlorhydrique part en même temps que l'eau; la perte théorique est de 4,8 o/o pour 1 molécule d'eau, soit 2,4 pour une demi-molécule.

Restent quelques doutes dus à l'existence d'un sel brun anhydre RuCl^5K^2 . L'analyse de Miolati et Tagiuri ne permet pas d'être très affirmatif sur ce point; les sels bruns de potassium et rubidium, anhydres d'après Gutbier et Trenckner, ont paru par la suite hydratés à Gutbier, Falco et Vogt. La déshydratation d'un ruthénium-IV-hydroxo-pentachlorure de potassium peut conduire à un sel de formule $[\text{Ru}^2\text{Cl}^{10}\text{O}]\text{K}^4$, dont la composition ne se distinguera guère à l'analyse de celle de RuCl^5K^2 .

J'ai appuyé aussi mon hypothèse sur 2 arguments expérimentaux : 1° Pour préciser les rapports dans les degrés de valence de ces différents complexes, il importe de connaître une combinaison où le degré de valence soit parfaitement défini. J'ai pensé qu'on pouvait choisir comme repère le ruthénium-III-trioxalate de potassium qui sera décrit plus loin, parce que cette combinaison est isomorphe, dans le sens le plus strict, avec le rhodium-III-trioxalate de potassium et que le rhodium ne présente pas les degrés de valence 2 et 4. Or le ruthénium-III-trioxalate de potassium, en solution concentrée, traité par l'acide chlorhydrique, donne à froid le chlorosel rouge de Howe, l'acide chlorhydrique déplaçant l'acide oxalique; la substitution inverse se fait en milieu neutre, le chlorosel rouge potassique traité par 3 molécules d'oxalate neutre de potassium conduit à peu près quantitativement au ruthénium-III-trioxalate de potassium. Ces transformations seront décrites plus loin. 2° Le passage des chlorosels du ruthénium-IV aux chlorosels du ruthénium III peut être mis en évidence par la libération d'un atome d'iode par atome de ruthénium. Les sels bruns en solution diluée, qu'ils soient préparés par la méthode de Claus, par

celle de Gutbier ou celle de Miolati, en présence d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, libèrent immédiatement un atome d'iode par atome de ruthénium; les sels rouges, dans les mêmes conditions, ne mettent pas d'iode en liberté, sauf à la longue par intervention de l'air.

Vers la même époque Briggs a examiné aussi ce cas d'isomérisie si curieux; il avait déjà signalé en 1921 (7), dans un article sur la valence et la coordination, que l'existence de 2 sels RuCl^6K^2 paraissait douteuse, et que la formule des aquopentachlororuthénates devait être $2\text{RuCl}^5\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$.

D'après Briggs (8), la différence de propriétés entre le sel brun et le sel rouge ne tiendrait pas à la différence des degrés de valence du ruthénium, mais à une différence légère dans l'hydratation des sels. Briggs a préparé les sels de la série α , — qu'il appelle série de Miolati, — avec le peroxyde et l'acide chlorhydrique, puis le chlorure de potassium. Le précipité hétérogène a été recristallisé dans l'eau chaude acidulée et a donné un sel correspondant assez bien à la formule $\text{RuCl}^5\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$ et un sel correspondant mieux à la formule $2\text{RuCl}^5\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$. Il a préparé les sels β selon la méthode de Howe; voici la technique indiquée comme préférable : 450 cm³ d'eau, 450 cm³ d'alcool, 7 cm³ d'acide chlorhydrique fort, 2 g. 8 de trichlorure de ruthénium commercial et 2 g. de chlorure de potassium sont chauffés à l'ébullition à reflux pendant 20 minutes; l'alcool est séparé par distillation, la solution est abandonnée 1 semaine, après laquelle on évapore à cristallisation au bain-marie. Les cristaux correspondent à la formule $2\text{RuCl}^5\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$. Il réduisit aussi le sel de Miolati préalablement isolé et trouva dans un essai un sel rouge monohydraté et dans un autre un sel rouge dihydraté.

Pour Briggs, la transformation des sels de la série de Miolati en sels de la série de Howe est causée par des ions H non hydratés; le rôle de l'alcool est d'accroître la concentration de ces ions H non solvatés; d'après ce point de vue un sel de Howe peut être préparé avec beaucoup d'acide en l'ab-

sence d'alcool, ce que Briggs a réalisé en chauffant pendant 4 heures 1 volume d'une solution de chlorosel brun avec 2 volumes d'acide chlorhydrique fort; la solution brun-rouge obtenue, évaporée, a donné le sel $2\text{RuCl}^5\text{K}^2, 3\text{H}_2\text{O}$, triaquodécachlororuthéniate (trouvé : Ru : 26,7; Cl : 45,9; K : 20,4; H_2O (par différence) : 7,0 0/0; calculé pour la formule ci-dessus : Ru : 26,6; Cl : 46,1; K : 20,2; H_2O : 7,1 0/0).

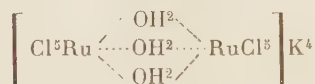
Il me paraît impossible que dans cette préparation Briggs ait obtenu le sel de Howe pur, à l'hydratation près. La solution de celui-ci, en milieu chlorhydrique, n'est pas brun-rouge, mais incontestablement rouge franc; la couleur brune indique la présence de ruthénium-IV. Dans les conditions de concentration de la préparation rapportée page 26, ce n'est pas en 20 minutes que l'on obtient une transformation complète, mais en 1 heure au moins; il n'est pas extraordinaire que l'acide chlorhydrique ait suffi à produire la transformation dont Briggs s'est contenté. D'après l'auteur le sel de Howe donne avec l'eau une solution brune quand elle est concentrée et rose quand elle est très diluée. Il m'a toujours paru que la solution concentrée de ce sel était rouge et que la solution diluée, primitivement rose, devenait plus ou moins rapidement brune.

Briggs a étudié aussi l'action de l'air et du chlore sur le sel de Howe. Il n'a pu obtenir RuCl^6K^2 par l'action du chlore. L'action de l'air sur une solution chlorhydrique du sel de Howe, prolongée plusieurs jours à la température du bain-marie, a conduit à un composé noir dont la formule correspondait à $\text{RuCl}^5\text{K}^2, \text{RuCl}^5(\text{OH})\text{K}^2$. Briggs a déduit de ces faits que dans les chlorosels le nombre de coordination du ruthénium n'est pas 6, mais 7 ou 8; le nombre de coordination 7 serait en accord avec la théorie de Sidgwick (37) (v. p. 183); les ruthénium-IV-hexachlorures, avec une molécule d'eau, paraissent correspondre aussi à cette coordinence 7; il ajouta que les séries de Miolati et de Howe représentaient peut-être des combinaisons avec des nombres de coordination diffé-

rents : 7 dans l'une, 8 dans l'autre. Le nombre de coordination est 7 lorsqu'on admet que deux atomes de ruthénium sont unis par un atome de chlore ou une molécule d'eau, et 8 si on admet que la liaison est faite par trois atomes ou molécules :



ou :



Les résultats que j'ai publiés en 1925 ont d'abord été repoussés par les auteurs qui se sont occupés de l'isomérisie des chlorosels du ruthénium.

Howe (26), discutant les résultats de Briggs, fit remarquer qu'il est difficile de voir dans une si faible différence d'hydratation la cause de différences si profondes dans les propriétés. Répondant à mon propre mémoire, il considéra : 1° que la libération de l'iode par le sel α et non par le sel β n'est pas concluante ; 2° que la transformation du ruthénium-III-trioxalate de potassium en ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium n'est pas plus probante puisque le sel β s'obtient à partir du sel α par l'acide oxalique ; 3° que si la série β s'obtient à partir de la série α par l'action prolongée de différents réducteurs, il n'est pas certain que sa formation soit due à une réduction. Howe a essayé de préciser les conditions de la conversion du sel α en sel β ; si l'on ajoute des quantités variables d'alcool (20, 50, 100 cm³) à un même volume de solution du sel brun convenablement concentrée et acidulée, et qu'on fasse bouillir lentement, la transformation est obtenue plus rapidement avec 50 cm³ qu'avec 20 ou 100 cm³ ; si l'on prend deux solutions de même concentration, avec la même quantité d'alcool et qu'à l'une on ajoute quelques cristaux du sel β , celle-ci se transforme plus rapidement, ce qui indi-

que un rôle catalytique du sel β . D'autres réactifs peuvent remplacer l'alcool; la transformation fut rapidement effectuée avec le saccharose, le dextrose et le phénol, moins rapidement avec les alcools isopropylique, *n*-butylique et amylique; le méthanol agit très lentement et l'acide acétique resta sans action; le pyrocatéchol et le chlorure stanneux produisirent aussi la transformation; avec le chlorure stanneux, Howe obtint, par évaporation, des octaèdres dont la couleur variait du chamois au rose foncé, constitués par du chlorostannate teinté. Howe put obtenir les mêmes cristaux en faisant cristalliser du chlorostannate de potassium en présence de sel β ; il obtint toujours une solution solide renfermant très peu de ruthénium. Howe, tout en rejetant mes conclusions, soulignait ainsi ce que j'avais affirmé; c'est que seuls agissent les corps oxydables (l'acide acétique, difficilement oxydable, reste sans effet) et la transformation du sel α en sel β consiste réellement en une réduction, puisqu'aux dépens du chlorure stanneux s'est formé du chlorostannate. Le chlorostannate pourrait, il est vrai, se former avec l'aide de l'air et de l'acide chlorhydrique sous l'influence catalytique du sel de ruthénium; on verra plus loin que l'alcool intervient effectivement comme agent de réduction.

En réponse à Howe, Briggs précisa quelques points de son mémoire et proposa une interprétation stéréochimique de ses formules en prenant 8 comme indice de coordination. Critiquant mes résultats, il s'est borné à affirmer que la série α se forme directement avec le trichlorure de ruthénium et le chlorure de potassium en accord avec Miolati et Tagiuri, Gutbier, Falco et Vogt, qu'un agent réducteur n'est point nécessaire pour convertir le sel α en sel aquo et que l'oxydation du sel aquo par l'oxygène ne donne pas le sel α , mais une substance distincte ayant pour formule RuCl^5K^2 , $\text{RuCl}^5\text{K}^2(\text{OH})$. En vérité, le sel précédent diffère très peu de la formule $\text{RuCl}^5(\text{OH})\text{K}^2$; les analyses de Briggs ne permettent pas de décider entre les formules, et ne font que

démontrer la difficulté d'obtenir un sel rigoureusement défini.

J'ai déjà réfuté le second argument de Briggs; le premier argument devait être écarté, car la nature du soi-disant trichlorure de ruthénium était purement hypothétique et les travaux postérieurs ont montré qu'il ne pouvait être le trichlorure de ruthénium pur.

Howe en 1926 (26) se borna à rejeter la formule de Briggs, $2\text{RuCl}^5\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, pour le sel rouge. En 1927 (27), il fit remarquer que dans les analyses de Briggs, les dosages directs de l'eau pouvaient être entachés d'erreurs par excès par suite du chauffage dans l'oxygène qui peut libérer du peroxyde de ruthénium volatil; l'air donne des résultats plus faibles. Dans ce dernier mémoire, Howe s'est finalement rangé à mon point de vue; il a cependant déclaré que la libération de l'iode de l'iodure de potassium par le sel α ne donnait pas de résultats satisfaisants et cité à son appui Gall et Lehmann (16) qui avaient conclu d'autres expériences à un équilibre entre le trichlorure de ruthénium et l'acide iodhydrique :



En vérité, si l'on se rapporte aux mémoires de Gall et Lehmann (16 et 17), on ne trouve que 5 lignes sur cette réaction, où il est dit qu'elle se produit vraisemblablement en solution très fortement acide, ce qui n'était pas le cas dans mes déterminations. J'exposerai plus loin que la libération d'iode dans de telles conditions peut être rapportée à un tout autre phénomène : l'oxydation par l'air.

Howe a préféré le titrage du sel tétravalent à l'aide du chlorure stanneux; le passage de Ru^{IV} à Ru^{III} est marqué par un virage du brun-rouge foncé au rose pâle et consomme un équivalent de réactif par atome de ruthénium.

Howe a donné de nombreuses analyses du ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium, qui permettent d'ap-

puyer la formule $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^3\text{K}^2$ attribuée au sel brun. Je rassemble ici les résultats analytiques de Howe, car ils répondent à des critiques qui ont été faites ultérieurement :

	Ru	Cl vol.	ClK	OH p. diff.	OH ³ direct
Calculé pour $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^3\text{K}^2$.	27,18	28,43	39,85	4,54	2,40
1	27,68	28,35	40,49	2,85	2,11
2	27,90	28,38	40,56	2,62	—
3	27,75	28,82	40,56	2,48	0,99
4	27,88	28,97	40,35	2,74	—
5	28,03	27,82	40,28	3,76	1,62
6	28,36	27,14	40,08	3,79	$\left\{ \begin{array}{l} 0,89-2-1,24 \\ 1,05-2,12 \end{array} \right.$
7	27,80	28,82	39,91	2,82	
8	—	27,85	—	4,04	1,53
9	27,12	30,35	39,60	1,95	—
10	—	—	—	—	2,23

Le sel 8 était la seconde récolte d'un sel recristallisé dans l'acide chlorhydrique 5N ; le sel 10 était la troisième récolte du même sel. Le sel 9 était obtenu par hydrolyse de RuCl^6K^2 et renfermait encore un peu d'hexachlorosel. Le sel 6 d'après Howe contenait un peu de sel aquo. Ces résultats analytiques montrent, comme je l'ai bien souvent constaté, la difficulté d'obtenir des sels de composition rigoureusement constante ; l'absence de netteté des formes cristallines ne permet pas de garantir aussi facilement que l'a dit Gutbier l'homogénéité des sels. Dans ces sels, le ruthénium a été déterminé volumétriquement par le chlorure stanneux et l'iode avec l'amidon comme indicateur, en supposant que le ruthénium perd une valence dans la réduction. Voici les résultats relatifs à quelques-uns des sels signalés plus haut :

	5	24,68	24,05	
	6	20,12	19,89	
Ru o/o	7	25,68	25,68	calculé 27,18
	8	25,54	24,84	
	9	26,64	—	

Howe a aussi fait quelques essais iodométriques, en titrant par le thiosulfate avec l'empois comme indicateur ; voici les résultats obtenus exprimés en atome d'iode libéré par atome de ruthénium :

6	0,960-0,854-0,904
5	1,020

Il nota que dans ces titrages, le point final n'est pas très net ; j'ai observé qu'il est beaucoup plus net lorsqu'on utilise du benzène ou du chloroforme ; la méthode iodométrique donne des résultats au moins aussi précis que la méthode au chlorure stanneux. L. Howe a également repris l'analyse du sel β et ses analyses paraissent confirmer l'existence d'un sesquihydrate :

	Ru	Cl vol.	ClK	H ₂ O
Calculé pour $\text{RuCl}_5(\text{OH}^2)\text{K}^2$	27,09	28,35	39,75	4,80
Calculé pour $2\text{RuCl}_5\text{K}^2, 3\text{H}_2\text{O}$	26,48	27,68	38,82	7,03
Trouvé :	1 { 26,84	27,78	39,30	6,07 perte entre 140° et 180°.
	2 { 26,84		40,27	4,82 dans courant d'air sur 180°.
	2 { 26,7	—	—	7,05 combustion de la sub-
	2 { 26,7	—	—	7,0 stance et absorption
	2 { 26,6	—	—	7,1 sur Cl^2Ca .

Par contre le sel de cæsium correspond nettement à la formule $\text{RuCl}_5(\text{OH}^2)\text{Cs}^2$ et Howe en conclut que la formule générale des chlororuthénites est probablement $[\text{RuCl}_5, \text{OH}^2]\text{M}^2$.

On retrouve là, comme en beaucoup de chapitres de chimie minérale, la difficulté de déterminer de façon très précise l'hydratation d'un sel ; les cristaux sont toujours petits, souvent mal formés et un bon critérium de leur identité fait défaut. On peut aussi se demander si les dosages de l'eau ne sont pas entachés d'erreurs systématiques, puisque les dosages de chlorure de potassium et de ruthénium qui

sont très précis s'écartent toujours des valeurs correspondant au sesquihydrate. Quoique j'aie fait de nombreuses préparations et de nombreuses analyses de sel rouge, aucune expérience ne m'a paru en faveur d'un sesquihydrate. J'exposerai au chapitre III des observations montrant que la forme habituelle du chlorosel rouge potassique contient une seule molécule d'eau.

Crowell et Yost (14) ont appliqué comme moi la méthode iodométrique au titrage des chlorures de ruthénium. Ils ont opéré en milieu chlorhydrique binormal avec l'empois d'amidon comme indicateur et trouvé des résultats concordants. Ils ont étendu au ruthénium-IV-hydroxopentabromure de potassium les résultats obtenus pour le sel chloré ; le titrage iodométrique a été confirmé par un titrage électrométrique utilisant comme réducteur le sulfate titaneux qui amène le ruthénium à la divalence.

Remy et Wagner (33) ont repris l'étude des chlorosels potassiques de ruthénium. Tout en ayant connaissance de l'adhésion de Howe parue dans *Science* (27), ils ont rejeté mes résultats et s'en sont tenus au point de vue de Gutbier, Falco et Vogt. Le chlorure de ruthénium obtenu par le peroxyde et l'acide chlorhydrique ou par le ruthénate de potassium, l'alcool, puis l'acide chlorhydrique, conduit sans dégagement de chlore au pentachlororuthéniate de potassium.

Analyse :

H²O trouvée : 2,41-2,60-3,25 o/o ; sur substance anhydre : Ru : 28,62-28,41 ; Cl : 29,76-29,43 ; ClK : 41,62-42,16 o/o ; calculé pour RuCl⁵K² : Ru : 28,47 ; Cl : 29,78 ; ClK : 41,75 o/o.

Ce pentachlororuthéniate, traité par l'amalgame de sodium a donné une solution jaune ou vert foncé, puis une solution bleu foncé. Posant en principe que le ruthénium est trivalent dans ce pentachlororuthéniate, Remy et Wagner, ainsi

que Zintl et Zaimis (39), ont été conduits à admettre que la solution bleue correspondait au ruthénium monovalent, conclusion en désaccord avec celle de Gall et Lehmann (16) qui venaient d'isoler le produit de réduction et d'y caractériser la divalence du ruthénium.

Rémy et Lührs en 1928 (34) ont enfin reconnu que le sel brun correspond au ruthénium tétravalent, mais en lui attribuant une formule différente $\text{Ru}^2\text{Cl}^{10}\text{OK}^4$ oxodécachlorodiruthéate de potassium. Ils l'ont préparé : 1° par recristallisation de l'hexachlororuthéate obtenu selon la méthode d'Antony et Lucchesi ; 2° par oxydation du sel de Howe avec le chlore ; 3° par la méthode de Gutbier. La tétravalence du ruthénium a été confirmée par l'emploi d'amalgame de sodium, mais le manque de précision de cette méthode, et les doutes sur le degré de valence dans le produit final, lui enlèvent toute autorité derrière les méthodes précédentes.

Les auteurs n'ont donné aucune précision sur un point essentiel, la méthode de purification ; voici les résultats analytiques :

	Ru	Cl vol.	ClK
Calculé $[\text{RuCl}^5(\text{OH})]\text{K}^3$. . .	27,18	28,43	39,85
» $[\text{Ru}^2\text{Cl}^{10}\text{O}]\text{K}^4$. . .	27,85	29,13	40,83
Trouvé 1, 1 ^{re} cristallisation .	27,90	29,01	41,26
1, 2 ^e cristallisation .	27,73	28,81	40,55
2 .	27,63	29,29	40,38
3 .	27,95	29,06	40,64
3 .	27,86	29,02	40,52
4 .	27,60	27,90	40,92

} sel de Remy
et Wagner

Sur ce dernier, ils ont déterminé l'oxygène par chauffage dans un courant d'hydrogène et pesée de l'eau : trouvé 0,88 o/o d'eau (la formule $\text{Ru}^2\text{Cl}^{10}\text{OK}^4$ exigerait 2,47 o/o).

Les mêmes auteurs ont préparé de nouveau le chlorosel rouge par la méthode de Howe (5 heures d'ébullition avec l'alcool et l'acide chlorhydrique et cristallisation après départ de l'alcool). Les analyses :

Ru	Cl vol.	ClK	
26,56	27,61	38,82	produit séché sur Cl ² Ca puis à 70°.
26,78	27,61	38,95	produit séché sur Cl ² Ca.
Calculé 2RuCl ³ K ² ,3H ² O.	26,48	27,68	38,82

concordent avec la formule de Briggs mais non celle de Howe; les auteurs ne contestent pas, malgré cela, l'existence d'un monohydrate. Il eut été intéressant de comparer les formes cristallines de ces hydrates et le degré de dissimulation de l'eau, malheureusement aucune indication n'existe dans le mémoire à ce sujet.

Gall et Lehmann (17) ont critiqué très vivement les bases de ce travail; dans une polémique très vive engagée en 1928 et 1929 entre Krauss (31), Gall (18, 19) et Remy (35) sur la chimie du ruthénium, plusieurs contradictions ont persisté entre les auteurs, mais les rapports entre le chlorosel brun et le chlorosel rouge, que j'ai indiqués en 1925, ont été acceptés définitivement.

*
* *

OBSERVATIONS PERSONNELLES

Préparation du chlorosel brun.

Ce chlorosel a été obtenu par les différentes méthodes indiquées précédemment.

a) *Procédé de Claus.*

J'ai utilisé l'hydroxyde précipité d'une solution de ruthénate par l'alcool ou par l'acide nitrique; dans les deux cas, j'ai obtenu un chlorosel brun ayant les caractères indiqués par Claus; ce sel a été lavé à l'eau glacée, à l'alcool et à l'éther, séché à l'air (analyse voir plus loin : substances a et a bis).

b) Procédé de Gutbier.

Le chlorosel a été précipité dans une solution chlorhydrique du chlorure n° 2 (p. 65) et purifié comme ci-dessus (substance *b*).

c) Procédé d'Antony et Lucchesi.

J'ai reproduit aussi exactement que possible la préparation d'Antony et Lucchesi (fusion de 2 g. de ruthénium, 12 g. de potasse caustique, 4 g. de chlorate de potassium); le produit de la fusion a été dissous dans 30 cm³ d'eau, la solution décantée et filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique a perdu un peu de peroxyde de ruthénium; le précipité noir s'est redissous par chauffage; après évaporation à sec, le résidu a été repris par de l'acide chlorhydrique dilué; la solution chaude a laissé déposer un chlorosel ressemblant en tous points au chlorosel *a*, il a été purifié par un nouveau traitement à l'acide dilué (substance *c*).

d) Procédé de Joly, Miolati et Tagiuri.

Je rapporterai ici quelques détails sur cette préparation décrite très succinctement dans les publications de Joly (29) et de Miolati et Tagiuri (32).

1 g. de ruthénium pur a été mélangé au mortier avec 6 g. de chlorure de sodium sec et pulvérisé; le mélange placé dans une nacelle a été chauffé à l'aide d'un four électrique dans un tube traversé par un courant de chlore pur et sec; le courant gazeux a été prolongé avant le chauffage pour chasser soigneusement l'air du tube. Pendant le chauffage progressif, j'ai observé vers 300° une absorption très nette du chlore et vers 400° la volatilisation d'une petite quantité d'un produit rouge noirâtre; la température a été ramenée à 350° et maintenue pendant 1 h. 1/2; le courant gazeux a été maintenu pendant le refroidissement. Le contenu de la nacelle montrait à la surface une couche mince de petits cristaux verts, au fond un léger culot noirâtre du mélange primitif non chloré et la masse principale avait pris une

couleur rougeâtre. Excepté le métal inattaqué, tout s'est dissous dans 10 cm³ d'eau froide; la solution rouge-brun foncé a été filtrée sur papier sans qu'il y ait apparence de réduction; cette solution ressemblait à celle du chloroiridate de sodium obtenue dans les mêmes conditions et, comme elle, ne mouillait pas le verre. 3 g. de chlorure de potassium en solution concentrée tiède ont déterminé la formation immédiate d'un précipité brun violacé; celui-ci a été séparé après 2 heures de repos et lavé selon les indications de Miolati avec une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'alcool à 90°, mêlé d'acide chlorhydrique, enfin avec de l'alcool absolu. Le produit sec avait exactement l'aspect des trois chlorosels précédents. L'évaporation des eaux-mères a donné le même produit ayant la même composition.

La purification du chlorosel brun étant susceptible d'altérer la composition du sel obtenu d'abord, j'ai analysé aussi deux chlorosels bruts *f*, *g*, obtenus dans les conditions suivantes; une solution de chlorure brut (n° 6, page 65) a été saturée de chlore, puis de gaz chlorhydrique et additionnée de 2,5 molécules de chlorure de potassium en solution saturée (sel *f*); pour le sel *g*, j'ai opéré dans les mêmes conditions, mais en saturant de gaz chlorhydrique, puis de chlore; les sels ont été lavés avec un peu d'acide chlorhydrique 5 N, puis d'alcool absolu, et séchés dans un exsiccateur à potasse.

Analyses :

	Ru	Cl vol.	ClK
Calculé pour $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^2\text{K}^2$	27,18	28,43	39,85
» pour $\text{Ru}^2\text{OCl}^2\text{K}^2$	27,85	29,13	40,83
(avec Ru = 101,7; Cl = 35,46; K = 39,10)			
<i>a</i> 0 g. 2357 substance	27,53	28,85	40,06
<i>a bis</i> 0 g. 2520 »	27,41	28,60	40,23
<i>b</i> 0 g. 2053 »	27,29	28,61	40,01
<i>c</i> 0 g. 1893 »	27,35	28,62	40,51
<i>d</i> 0 g. 1951 »	27,28	28,57	39,95
<i>e</i> 0 g. 2130 »	27,46	28,69	40,23
<i>f</i> 0 g. 3316 »	27,83	27,35	41,28
<i>g</i> 0 g. 2800 »	28,11	29,36	37,68 o/o

Les cinq chlorosels *a*, *b*, *c*, *d*, *e* ont une composition qui correspond beaucoup mieux avec la formule $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^5\text{K}^2$, qu'avec les formules $\text{Ru}^2\text{OCl}^{10}\text{K}^4$ ou RuCl^5K^2 .

Dans le chlorosel *f* les teneurs en ruthénium et chlorure de potassium se rapprochent de celles de $\text{Ru}^2\text{OCl}^{10}\text{K}^4$; leur élévation est due simplement à un déficit en chlore volatil. Le chlorosel *g* est souillé de chlorure de ruthénium; il faut remarquer que sa préparation n'a pas fourni de ruthénium-IV-hexachlorure.

Préparation du chlorosel rouge.

J'ai suivi les indications de Howe (23, 24); il est très difficile d'obtenir un chlorosel rouge rigoureusement exempt de chlorosel brun; les meilleurs résultats ont été obtenus avec la technique suivante; 25 g. de chlorosel brun, 50 cm³ d'acide chlorhydrique, 200 cm³ d'alcool à 96° et 2 litres d'eau sont chauffés dans un ballon avec réfrigérant à reflux jusqu'à ce que l'intensité de la coloration ne diminue plus; le liquide filtré est réduit à 200 cm³, porté de nouveau à l'ébullition dans un ballon avec 20 cm³ d'alcool à 96° et abandonné à la cristallisation.

Analyse :

	Ru	Cl vol.	ClK
0 g. 3315 séché à 120° . . .	27,04	28,41	39,95
0 g. 2518 desséché sur potasse.	27,19	28,30	39,78
Calculé pour $\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5\text{K}^2$. .	27,11	28,35	39,74 0/0

Titrage iodométrique du chlorosel brun.

Lorsqu'on projette de l'iodure de potassium dans une solution chlorhydrique du chlorosel brun, on observe immédiatement la mise en liberté d'iode. L'apparition de l'iode libre dans la liqueur colorée peut être révélée à l'aide d'empois d'amidon ou mieux encore en agitant le liquide dans une

ampoule à décantation avec une petite quantité de chloroforme ou de benzène qui rassemble l'iode et se colore.

Si l'on fait la même expérience avec une solution, chlorhydrique ou non, de chlorosel rouge bien pur, il n'y a pas, au moins pendant quelques minutes, libération d'iode. Cependant à la longue de l'iode libre apparaît dans le système : solution de chlorosel rouge + acide chlorhydrique + iodure de potassium. Il ne faut pas voir là le résultat d'une réaction d'équilibre telle que :



supposée par Gall et Lehmann. La solution chlorhydrique d'iodure de potassium contient de l'acide iodhydrique qui s'oxyde assez rapidement au contact de l'air et cette oxydation génératrice d'iode paraît favorisée par la présence du ruthénium ; on en trouvera une preuve dans les expériences suivantes.

Une solution de 1 g. de chlorosel rouge pur en 100 cm³ d'eau a été partagée en 5 portions égales. A chacune, j'ai ajouté 10 cm³ d'acide chlorhydrique environ 2N ; les 4 premières ont été additionnées de 0 g. 50 d'iodure de potassium en cristaux et toutes ont été conservées dans des fioles identiques à la température du laboratoire ; la première agitée immédiatement avec du chloroforme ne l'a pas coloré ; après 3 minutes, une légère teinte violette est apparue dans le chloroforme ; après 2 heures 0 cm³ 20 de thiosulfate 0,1 N furent nécessaires pour faire disparaître la coloration due à l'iode ; dans la deuxième fiole après 24 heures, 3 cm³ 3 de thiosulfate 0,1 N ont été nécessaires pour le même essai, et dans la troisième fiole après 7 jours, il a fallu 7 cm³ 2 de thiosulfate. Si l'on remplace l'air par de l'acide carbonique, la libération d'iode cesse. La cinquième fiole non iodurée a, dans le même laps de temps, conservé sensiblement la coloration primitive alors que les autres brunissaient progres-

sivement. Dans la quatrième fiole après séparation de l'iode, j'ai pu isoler un précipité noir, insoluble dans le chloroforme et peu soluble dans l'eau, contenant du ruthénium, de l'iode et du potassium et correspondant à un iodoruthénite plus ou moins altéré. La réaction de l'iodure de potassium sur le chlorosel rouge en milieu acide est donc une réaction de substitution de l'iode au chlore, accompagnée d'une oxydation lente de l'acide iodhydrique.

Tout autre est la réaction de l'iodure de potassium sur le chlorosel brun; en milieu très acide ou peu acide 1 atome d'iode est libéré immédiatement par atome de ruthénium. Les titrages ont été effectués de la façon suivante : 0 g. 20 de chlorosel brun, 100 cm³ d'eau distillée, 15 cm³ d'acide chlorhydrique environ 2 N et 0 g. 50 d'iodure de potassium en cristaux, exempt d'iode libre, ont été agités avec 3 cm³ de chloroforme, puis additionnés d'une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N jusqu'à disparition de la coloration du chloroforme. J'ai employé également l'empois d'amidon comme indicateur, mais la fin de la réaction fut moins précise. Voici les résultats obtenus avec les chlorosels bruns préparés suivant les 4 méthodes indiquées (*a* à *d*) et le chlorosel *a* recristallisé 3 fois dans l'acide chlorhydrique 2 N (*e*). Le rapport de I : Ru est égal à :

$$\frac{n \text{ cm}^3 \text{ de thiosulfate } 0,1 \text{ N} \times 0,0127}{127} \times \frac{101,7}{\text{poids du Ru}} = \frac{n \times 0,01017}{\text{poids de ruthénium}}$$

	Substance	Ruthénium	cm ³ de thiosulfate 0,1 N	Rapport I : Ru
<i>a.</i>	0 g. 1984	0 g. 0546	5 cm ³ 50	1,02
<i>b.</i>	0 g. 2053	0 g. 0560	5 cm ³ 55	1,00
<i>c.</i>	0 g. 1893	0 g. 0518	5 cm ³ 10	1,00
<i>d.</i>	0 g. 1951	0 g. 0532	5 cm ³ 20	1,02
<i>e.</i>	0 g. 2130	0 g. 0585	5 cm ³ 70	0,99

Il faut rapprocher ces observations du fait que dans l'ac-

tion de l'acide iodhydrique sur le peroxyde de ruthénium, la libération de 5 atomes d'iode correspond à la formation immédiate d'un triiodure (36); ce degré représente la forme stable pour les iodures du ruthénium, dans les conditions expérimentales (voir page 66). Si le chlorosel rouge ne libère point d'iode instantanément, c'est que la substitution permet d'atteindre directement le triiodure; pour le chlorosel brun, le triiodure n'est atteint qu'avec libération simultanée d'un atome d'iode, aux dépens d'un tétraiodure ou d'un hydroxotriiodure instable; le ruthénium est donc tétravalent dans le chlorosel brun.

Ainsi s'explique la prétendue isomérisation des chlorosels brun et rouge. Le véritable aquochlororuthénite, le ruthénium-III-aquopentachlorure de la nomenclature actuelle, est l'ancien « aquochlorruthénate »; l'ancien chlorruthénite hydraté est l'hydroxochlororuthénate ou ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium.

Recherche de petites quantités de ruthénium-IV-hydroxopentachlorure dans le ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium.

Lorsqu'on traite par 10 parties d'eau froide à 10°-20°, le chlorosel rouge mêlé d'un peu de chlorosel brun ou le chlorosel rouge provenant d'une réduction par l'alcool pas tout à fait complète du chlorosel brun, le sel se dissout rapidement en donnant une solution rouge; si on isole les derniers cristaux qui restent à dissoudre, on constate qu'ils ne sont plus rouges, mais bruns, plus ou moins noirs, et qu'ils ne donnent pas une solution rouge, mais une solution brune ou jaune; le ruthénium-IV-hydroxopentachlorure ne syncristallise pas avec le ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium et pour des cristaux sensiblement de même taille, le second se dissout beaucoup plus rapidement que le premier. On peut par cette observation très simple caractériser 1 à 2 centièmes

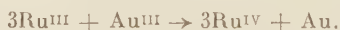
de chlorosel brun dans le chlorosel rouge; cette méthode a une sensibilité supérieure à celle que l'on peut attendre d'un titrage au bichlorure d'étain.

Recherche de petites quantités de ruthénium-III-aquopentachlorure dans le ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium.

Le titrage au bichlorure d'étain ou la méthode iodométrique ne permettent pas non plus de caractériser d'une façon certaine des traces de chlorosel rouge dans le chlorosel brun.

Si l'on ajoute à une solution de ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium une solution de trichlorure d'or ou d'or-III-tétrachlorure alcalin, la coloration rouge fait instantanément place à la coloration brune caractéristique du ruthénium tétravalent et on observe au bout de quelques minutes un dépôt d'or.

Il se fait un échange de valences :



Un atome d'or perd 3 valences et passe à l'état métallique et ces 3 valences sont réparties sur 3 atomes de ruthénium trivalents qui deviennent tétravalents.

Si elle était quantitative, cette réaction permettrait un dosage gravimétrique commode du ruthénium trivalent, mais je n'ai jamais pu réaliser une transformation intégrale, en faisant varier les concentrations des deux métaux, le degré d'acidité, la température et la durée de précipitation. Le déficit en or est assez important; il est maximum lorsqu'on met en œuvre 1 atome d'or pour 3 atomes de ruthénium; par exemple 0 g. 400 de $[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^2]\text{K}^2$ dissous en 20 cm³ d'eau acidulée par 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ont été additionnés de 1 cm³, 4 cm³ 7 (quantité théorique), 10 cm³ d'une solution de chlorure d'or renfermant 14 mg. 9 d'or par centimètre cube; l'or étant recueilli après 2 heures de

contact à la température ordinaire, j'ai trouvé des déficits respectifs de 25; 35,3; 15 o/o. L'or ainsi précipité ne se dissout pas sensiblement dans une solution de ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium.

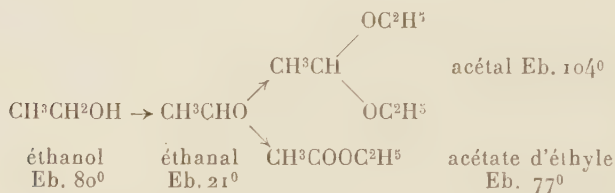
Pour une recherche qualitative cette réaction reste intéressante : 0 g. 396 de $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}]^{\text{II}}\text{K}^2$ pur et 0 g. 0088 de $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}]^{\text{III}}\text{K}^2$ pur dissous dans 20 cm³ d'eau distillée et 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ont été additionnés de 2 cm³ de la solution d'or précédente; après 20 minutes d'ébullition et un repos suffisant, un dépôt d'or était nettement visible; on peut donc caractériser environ 2 o/o de chlorosel rouge dans le chlorosel brun.

*Rôle de l'alcool dans la transformation
du chlorosel brun.*

Howe a le premier indiqué l'alcool éthylique comme un réactif pratique pour passer du chlorosel brun au chlorosel rouge; il a reconnu plus tard que la transformation n'est pas toujours complète, qu'elle est assez capricieuse, et il a comme Briggs admis que l'alcool ne joue pas le rôle d'un réducteur (voir p. 29).

Lorsqu'on fait bouillir le chlorosel rouge pur en solution chlorhydrique diluée, on n'observe pas, le volume restant le même, la moindre variation de coloration et le liquide conserve une odeur franche d'alcool. Le chlorosel brun, traité dans les mêmes conditions, subit un changement de coloration dont la vitesse dépend de la concentration en chlorosel et en acide et dès le début de la réaction une odeur d'aldéhyde apparaît; l'oxydation de l'éthanol en éthanal pourrait être due à l'oxygène de l'air sous l'influence catalytique du sel de ruthénium; mais il est manifeste que cette formation d'aldéhyde cesse pratiquement lorsque le ruthénium tétravalent est disparu et qu'elle a lieu même en l'absence d'oxygène libre. L'apparition de l'aldéhyde est donc le fait du chlorosel brun intervenant comme oxydant.

J'ai cherché à caractériser les produits de cette oxydation et à reconnaître si elle était limitée à la formation d'aldéhyde. 5 g. de chlorosel brun ont été dissous dans 200 cm³ d'eau distillée, 200 cm³ d'alcool à 96° et 50 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) et chauffés pendant 2 heures dans un ballon au réfrigérant à reflux; le réfrigérant à reflux a été remplacé par un réfrigérant descendant et la distillation conduite de façon à recueillir 4 fractions de 100 cm³. Les 2 premières ont pris une coloration intense par le réactif de Schiff, caractéristique d'un aldéhyde; ces 2 fractions ont été mêlées et redistillées jusqu'à ce que le distillat ne colore plus le réactif; le résidu additionné d'acide sulfurique dilué et distillé a donné de nouveau en abondance de l'aldéhyde retenu sous forme d'acétal: une partie de l'éthanal formé dans l'oxydation était entrée en combinaison, grâce à l'excès d'alcool et à l'acide chlorhydrique :



La troisième et la quatrième fraction ont été chauffées à reflux avec de la soude diluée, puis évaporées presque à sec, le résidu chauffé avec de l'acide sulfurique dilué a mis en liberté une petite quantité d'acide acétique d'abord engagé sous forme d'acétate d'éthyle.

Le ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium comme tous les autres oxydants de l'alcool ne cesse donc pas son action au terme aldéhyde; ceci est encore prouvé par le fait que la paraldehyde (CH^3CHO)³ peut remplacer l'alcool dans la transformation du chlorosel brun en chlorosel rouge.

*L'acidité de la liqueur intervient dans la vitesse
et dans la nature des produits de la réaction.*

0 g. 25 de chlorosel brun ont été dissous en 150 cm³ d'eau ; la coloration jaune à froid est devenue brune par chauffage et la solution était légèrement acide ; l'ébullition avec 50 cm³ d'alcool à 96° pendant 2 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux n'a pas modifié la coloration ; l'ébullition prolongée 6 heures a fait apparaître au fond du ballon un miroir brillant, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, soluble dans l'hypochlorite de sodium, et constitué par conséquent par du ruthénium métallique. Dans la réduction en milieu fortement acide, on n'obtient pas la précipitation du métal, même en chauffant 12 heures. Le liquide ci-dessus, décanté et additionné de 10 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) a pris comme d'habitude la couleur rouge clair en moins d'une heure.

*Transformation du ruthénium-III-trioxalate de potassium
en ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium.*

La valence du ruthénium dans le ruthénotrioxalate de potassium (voir 2^e partie, chapitre I) est parfaitement définie en raison de l'isomorphisme de ce sel avec le rhodium-III-trioxalate de potassium et de l'impossibilité pour le rhodium de prendre les valences 2 et 4. L'action de l'acide chlorhydrique transforme le ruthénotrioxalate de potassium en chlorosel rouge ; dans les mêmes conditions, le rhodium-III-trioxalate de potassium est transformé en rhodium-III-aquopentachlorure de potassium. On peut objecter, il est vrai, ce que Howe et Briggs ont fait en 1925, que l'acide oxalique libéré est susceptible d'intervenir ici comme dans la transformation du chlorosel brun en chlorosel rouge. Mais le passage inverse du chlorosel rouge en ruthénotrioxalate de potassium sous l'action de l'oxalate neutre de potas-

sium, sans dégagement gazeux et sans formation de carbonate, implique nécessairement, dans le chlorosel et dans l'oxalosel, l'identité de la valence du ruthénium, par conséquent la trivalence.

La transformation du chlorosel rouge en ruthénium-III-trioxalate sera étudiée page 137; je me bornerai ici à examiner la réaction inverse, l'action de l'acide chlorhydrique sur le ruthénium-III-trioxalate. Elle n'est pas à conseiller comme méthode de préparation du chlorosel rouge, car elle donne d'assez mauvais rendements; elle ne m'a servi que pour fixer un repère pour les degrés de valence du ruthénium dans ses chlorosels.

3 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium pur ont été dissous dans 12 cm³ d'eau et traités au bain-marie bouillant par 9 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,19; la substitution se fait très vite et on n'aperçoit pas de produit intermédiaire; par concentration à 10 cm³ environ, puis refroidissement, j'ai obtenu en premier lieu des aiguilles rouge foncé veloutées qui ont été lavées à l'alcool faible, puis à l'alcool fort, et à l'éther; elles avaient l'aspect caractéristique du chlorosel rouge et ont été recristallisées dans l'acide chlorhydrique dilué; les récoltes suivantes étaient souillées d'acide oxalique, soluble dans l'alcool et dans l'éther, puis d'oxalate acide et de chlorure de potassium difficiles à éliminer.

	Ru	Cl	vol.	ClK	
Analyse sur 0 g. 2082.	27,01	28,27	33,87	perte à 110°	nulle.
» sur 0 g. 1638.	26,91	28,01	40,04		»
Calculé pour [Ru(OH ²)Cl ³ K ²]	27,10	28,35	39,74		»

Passage du ruthénium-III-aquopentachlorure au ruthénium-IV-hydroxopentachlorure et au ruthénium-IV-hexachlorure de potassium.

Pour confirmer les observations précédentes, j'ai réussi dès 1925 à élucider les rapports de ces trois combinaisons. Le

passage de la première à la troisième a été réalisé pour la première fois par Howe (24). Briggs (8) n'a pu obtenir l'hexachlororuthénate dans les mêmes conditions ; il a observé dans l'action du chlore sur les solutions diluées du chlorosel rouge une coloration noire qui disparaissait ensuite, la solution devenant jaune et libérant du peroxyde de ruthénium ; en présence de beaucoup d'acide, le noircissement n'a pas été obtenu, de sorte que Briggs attribua ce noircissement à une substance colloïdale $(\text{HO})^4\text{Ru}$, qui deviendrait O^4Ru . En solution concentrée et acide, il obtint des cristaux noirs de composition voisine de $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^5]\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$ et par évaporation des cristaux bruns de composition $2\text{RuCl}^5\text{K}^2, \text{RuCl}^4\text{K}, 3\text{H}^2\text{O}$. Howe (26) fit remarquer que Briggs avait opéré en solution trop peu acide (8 g. de chlorosel rouge, 27 cm^3 d'eau, 1 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré). Effectivement on obtient par l'action du chlore sur une solution saturée de chlorosel rouge dans l'acide chlorhydrique de densité 1,19 une poudre microcristalline noire à reflets verdâtres ; au microscope, elle se présente en octaèdres réguliers ressemblant parfaitement au chloroiridate et au chloroplatinate de potassium.

Le chlororuthénate de potassium syncristallise avec le chloroplatinate ; on peut obtenir la syncristallisation de la façon suivante : une solution de chloroplatinate de sodium est additionnée d'un peu de chlorure de ruthénium-III, puis d'un volume égal d'acide chlorhydrique de densité 1,19, et saturée de chlore ; l'addition d'une solution saturée de chlorure de potassium détermine la précipitation de cristaux qui sont uniformément noirs ; si, comme le prétend Krauss, il existe des ruthénium-IV-hexachlorures hydratés, il y a sûrement un sel potassique anhydre comme le platine-IV-hexachlorure de potassium.

Lorsque l'on fait agir le chlore sur une solution du ruthénium-III-aquopentachlorure dans l'acide chlorhydrique 2N , on obtient le ruthénium-IV-hydroxopentachlorure.

Analyse :

		Ru	Cl vol.	ClK
Subst.	0 g. 1487	27,29	28,51	39,97
Calculé		27,18	28,43	39,85

La tendance à la formation du composé *hydroxo* est donc très marquée en dépit de l'acidité notable de la dernière solution.

Le ruthénium-IV-hexachlorure dissous dans l'acide chlorhydrique 3N environ passe en majeure partie à l'état de sel brun. La transformation inverse n'a pu être réalisée intégralement ; une solution aqueuse de ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium saturée à la température de 20° a été traitée jusqu'à refus par du gaz chlorhydrique : la coloration brune est devenue rouge ; mais à 0° aucun cristal ne s'est déposé, et par évaporation dans le vide au-dessus d'anhydride phosphorique, je n'ai obtenu qu'un mélange de cristaux noirs et de cristaux bruns. Il semble d'ailleurs que la solution rouge obtenue renferme de l'hexachlorosel, car la solution saturée de celui-ci que l'on peut obtenir avec le ruthénium-III-aquopentachlorure, l'acide chlorhydrique et le chlore est effectivement rouge foncé. L'hydrolyse $[\text{RuCl}_6]^- \text{K}^+ \rightarrow [\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5]^- \text{K}^+ + \text{ClH}$ augmente par le chauffage, puisque les solutions qui, à froid, sont colorées en rouge et ne laissent pas déposer de sel, fournissent le ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium par simple chauffage, sans concentration.

Le ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium comme toutes les autres combinaisons du ruthénium trivalent s'oxyde à l'air ; cette oxydation est lente en milieu acide, mais non pas négligeable ; elle est d'autant plus rapide que l'acidité de la solution est plus faible.

..

En résumé, j'ai démontré le premier l'absence d'isomé-

entre les chlorosels du ruthénium et du potassium, en particulier entre le chlorosel rouge de Howe et le chlorosel brun de Claus : le premier est le ruthénium-III-aquopentachlorure et le second est le ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium. C'est ce dernier qui est obtenu dans les préparations d'Antony et Lucchesi, de Miolati.

On peut caractériser dans chacun d'eux des traces de l'autre.

J'ai montré les rapports du ruthénium-IV-hydroxopentachlorure avec le ruthénium-IV-hexachlorure de potassium.

L'existence de chlorosels $2\text{RuCl}_5\text{K}^2$, $3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ru}^2\text{OCl}^{10}\text{K}^4$ en accord avec la théorie de Sidgwick est douteuse.

CHAPITRE PREMIER

BIBLIOGRAPHIE

1. U. ANTONY et A. LUCCHESI. *Gazz. chim. ital.*, 29 [I] (1899), 312.
2. U. ANTONY et A. LUCCHESI. *Gazz. chim. ital.*, 29 [II] (1899), 82.
3. S. AOYAMA. *Z. anorg. Chem.*, 138 (1924), 249.
4. I. BELLUCCI. *Gazz. chim. ital.*, 42 [2] (1912), 532.
5. J. J. BENZÉLIUS. *Traité Chimie minérale, végétale et animale*; 5^e édit.; 2^e édit. fr., trad. Hœfer et Esslinger (1847), IV, 347.
6. S. H. C. BRIGGS. *J. Chem. Soc.*, 99 (1911), 1019.
7. S. H. C. BRIGGS. *J. Chem. Soc.*, 119 (1921), 1876.
8. S. H. C. BRIGGS. *J. Chem. Soc.*, 127 (1925), 1042.
9. S. H. C. BRIGGS. *J. am. Chem. Soc.*, 48 (1926), 2127.
10. R. CHARONNAT. *C. R.*, 180 (1925), 1271.
11. R. CHARONNAT. *C. R. Congrès Soc. Sav. (Sciences)*, (1925), 177.
12. C. CLAUS. *Bull. phys. math. Acad. St.-Petersbourg*, 3 (1844), 353, d'après *Ann. Physik*, 65 (1845), 200.
13. C. CLAUS. *Bull. Ac. Sc. St.-Petersbourg*, 1 (1860), 122, d'après *J. prakt. Ch.*, 79 (1860), 28.
14. W. R. CROWELL et DON. M. YOST. *J. am. chem. Soc.*, 50 (1928), 374.
15. H. STE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY. *Ann. Chim. Phys.*, [3], 56 (1859), 411.
16. H. GALL et G. LEHMANN. *Ber.*, 59 (1926), 2856.
17. H. GALL et G. LEHMANN. *Ber.*, 61 B (1928), 1573.
18. H. GALL. *Z. angew. Chem.*, 41 (1928), 1070.
19. H. GALL. *Z. angew. Chem.*, 42 (1929), 290.
20. A. GUTBIER et C. TRECKNER. *Z. anorg. Chem.*, 45 (1905), 166.
21. A. GUTBIER, F. FALCO et Th. VOGT. *Z. anorg. Chem.*, 115 (1921), 225.
22. A. GUTBIER et W. NIEMANN. *Z. anorg. Chem.*, 141 (1924), 312.
23. J. L. HOWE. *J. am. chem. Soc.*, 23 (1901), 775.
24. J. L. HOWE. *J. am. chem. Soc.*, 26 (1904), 543.
25. J. L. HOWE et L. P. HAYNES. *J. am. chem. Soc.*, 47 (1925), 2920.

26. J. L. HOWE. *J. am. chem. Soc.*, 48 (1926), 2129.
 27. J. L. HOWE. *Science*, 65 (1927), 503.
 28. J. L. HOWE. *J. am. chem. Soc.*, 49 (1927), 2381.
 29. A. JOLY. *C. R.*, 107 (1888), 994.
 30. F. KRAUSS. *Z. anorg. Chem.*, 117 (1921), 111.
 31. F. KRAUSS. *Z. angew. Chem.*, 41 (1928), 413.
 32. A. MIOLATI et C. C. TAGIURI. *Gazz. chim. ital.*, 30 [II] (1900), 511.
 33. H. REMY et Th. WAGNER. *Z. anorg. Chem.*, 168 (1927), 1.
 34. H. REMY et A. LÜHRS. *Ber.*, 61 B (1928), 917.
 35. H. REMY. *Z. angew. Chem.*, 42 (1929), 289, 291.
 36. O. RUFF et E. VIDIC. *Z. anorg. Chem.*, 136 (1924), 49.
 37. N. W. SIDGWICK. *J. chem. Soc.*, 123 (1923), 725.
 38. A. WERNER. *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 1^{re} édit. Braunschweig (1905), 189.
 39. E. ZINTL et P. ZAIMIS. *Ber.*, 60 (1927), 842.
-

CHAPITRE II

CHLORURES DE RUTHÉNIUM

L'étude des chlorures de ruthénium est encore plus complexe que l'étude des chlorosels, en raison de la difficulté d'isoler des combinaisons nettement définies; en fait elle a été appuyée le plus souvent sur l'examen des chlorosels formés avec les chlorures alcalins.

J'exposerai ici ce qui se rapporte aux chlorures obtenus par voie humide, soit avec le peroxyde, soit avec l'hydroxyde de ruthénium précipité dans les solutions de ruthénate, et laisserai de côté les chlorures obtenus par chloruration directe du métal, soit avec le chlore seul, soit à l'aide de l'oxyde de carbone. Je retiendrai successivement ce qui a trait à l'état du ruthénium dans la solution de ses chlorures, aux tentatives faites pour isoler les chlorures définis du ruthénium-IV et du ruthénium-III, enfin aux produits de réduction du chlorure de ruthénium-IV; je développerai finalement mes observations personnelles sur ces trois points.

I. — CHLORURES DE RUTHÉNIUM PRÉPARÉS AVEC LE PEROXYDE.

Joly (22) montra que le peroxyde de ruthénium se décompose au contact de l'acide chlorhydrique concentré en donnant une liqueur brune avec dégagement de chlore. La liqueur contenait, d'après lui, un chlorhydrate de sesquichlorure; évaporée à consistance sirupeuse au bain de sable, puis chauffée à 160° dans un courant d'acide chlorhydrique, elle laissait un résidu dont la composition se rapprochait de $\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{CHCl}, \text{H}^2\text{O}$. A température plus élevée, dans le même gaz, il se formait, avec boursoufflement et dégagement abon-

dant d'acide chlorhydrique, un résidu solide noir, déliquescent, soluble dans l'eau, ayant la composition d'un hydrate de trichlorure $2\text{Cl}^3\text{Ru}, 3\text{H}^2\text{O}$, et contenant encore un peu d'acide chlorhydrique. A 300° ce résidu s'est transformé en chlorure anhydre, de propriétés identiques à celles du trichlorure obtenu par la voie sèche.

Howe (20) étudia en 1901 la même réaction et observa que la rapidité de la transformation dépend de la force de l'acide et de la température; en présence d'acide chlorhydrique 5N, le peroxyde de ruthénium n'est pas complètement transformé après 5 jours. Ruff et Mugdan (38) ont signalé aussi que l'acide chlorhydrique dilué ne réagit pas sur le peroxyde. Howe (20), traitant le peroxyde d'abord par de l'eau, où il est peu soluble, puis par une solution concentrée de chlorure de cæsium ou de rubidium et par une petite quantité d'acide chlorhydrique, obtint un oxychlorosel $[\text{RuO}^2\text{Cl}^4]\text{M}^2$ correspondant au ruthénium hexavalent. Au contraire, par addition de chlorure alcalin à la solution chlorhydrique du peroxyde, il obtint un chlorosel brun qu'il considéra comme dérivé du trichlorure.

Gutbier et Trenckner (17) ont formulé la réaction du peroxyde sur l'acide chlorhydrique concentré :

$2\text{O}^4\text{Ru} + 16\text{ClH} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^3\text{Ru} + 5\text{Cl}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$, parce que la solution leur donnait aussi des chlorosels bruns de potassium, ammonium, rubidium et cæsium, rattachés au trichlorure. En évaporant le produit de la réaction au bain-marie, ils ont obtenu une substance qu'ils ont présentée comme le trichlorure de ruthénium (trouvé : Ru : 48,70-48,88; Cl : 51,13-50,90; calculé pour Cl^3Ru : Ru : 48,89; Cl : 51,11).

Mylius et Mazzuchelli (29) ont précipité par addition de chlorure d'ammonium un sel brun auquel ils ont attribué la formule d'un hexachlororuthénate $[\text{RuCl}^6](\text{NH}^4)^2$; leurs résultats analytiques concordaient assez médiocrement avec les nombres déduits de cette formule. Gutbier (19), criti-

quant vivement leur mémoire, a conclu que leur substance était un chlororuthénite $[\text{RuCl}^5](\text{NH}_4)_2, \text{OH}^2$. Dans cette nouvelle publication, Guthier admit que la solution de chlorure de ruthénium renfermait l'acide complexe $[\text{RuCl}^5\text{H}^2]$, bien qu'aucun produit répondant à cette composition n'ait été isolé. Il reconnut que la méthode indiquée plus haut ne pouvait conduire au trichlorure de ruthénium pur.

Krauss (23) a traité le peroxyde de ruthénium par un grand excès d'acide chlorhydrique ; le produit dilué avec de l'eau et additionné de 5 o o de chlorure alcalin lui a donné un hexachlororuthénate de cæsium homogène $[\text{RuCl}_6]\text{Cs}^2, \text{H}^2\text{O}$ et des sels de rubidium et de potassium contenant un peu de chlorosel brun.

Ainsi, suivant les auteurs, la même solution a fourni un chlorosel correspondant au ruthénium-IV ou un chlorosel considéré alors comme dérivé du trichlorure.

En 1924 Krauss et Kükenthal (25) ont abandonné cette idée de la tétravalence du ruthénium dans la solution chlorhydrique du peroxyde ; ils ont admis avec Guthier que le ruthénium est toujours trivalent dans cette solution, qu'elle soit rouge ou brune ; le passage du rouge au brun est le résultat d'une dilution, l'acide chlorhydrique suffit pour ramener la couleur du brun au rouge ; dans la transformation inverse, il n'est pas libéré de chlore ; les deux solutions, rouge ou brune, n'absorbent pas d'iode.

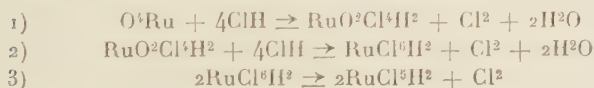
Plusieurs auteurs posant en principe que le ruthénium est octovalent dans son peroxyde ont cherché à déterminer directement de combien de degrés s'abaisse la valence du ruthénium lorsque le peroxyde est transformé en chlorure sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Remy (31), dès 1921, à l'occasion de recherches sur le peroxyde d'osmium, a signalé une différence entre l'osmium et le ruthénium : l'acide chlorhydrique concentré amène le premier à la valence 4, la réduction pour le ruthénium allant jusqu'à la valence 3.

Krauss et Kükenthal (24) ajoutaient à une solution aqueuse

de peroxyde de titre connu en ruthénium, un égal volume d'acide chlorhydrique de densité 1,175, et de l'iodure de potassium; dans la solution fortement diluée, ils titraient l'iode libéré avec du thiosulfate 0,1 N. Ils ont constaté que cinq équivalents d'iode sont libérés par atome de ruthénium, ce qui confirmait l'opinion de Remy. Krauss et Kükenthal ont obtenu aussi le trichlorure en laissant réagir dans un tube en U à 105-115° le peroxyde et le gaz chlorhydrique secs.

Dans le même but, Ruff et Vidic (39), à la même époque, ont utilisé une autre technique : la solution aqueuse du peroxyde était traitée par un hydracide et l'halogène libéré (Cl ou Br) était entraîné par un courant de gaz carbonique; reçu dans une solution d'iodure de potassium, il déplaçait l'iode qui était dosé par du thiosulfate 0,1 N; quand le degré de valence du ruthénium baisse d'une unité, 1 atome d'iode est libéré. Avec l'acide chlorhydrique, la chute est rapide du degré 8 au degré 4, puis se poursuit très lentement vers le degré 3; au contraire avec l'acide iodhydrique, le ruthénium est ramené d'emblée à la valence 3; ceci permet de comprendre l'erreur de Krauss et Kükenthal qui mettaient de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique, par conséquent de l'acide iodhydrique, au contact du peroxyde. La combinaison intermédiaire du ruthénium tétravalent ne pouvait être mise en évidence.

Dans la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le peroxyde, Aoyama (1) en 1924 a pu isoler un acide intermédiaire correspondant au ruthénium hexavalent : $\text{RuO}_2\text{Cl}^4\text{H}^2, 3\text{H}_2\text{O}$, dont Howe avait décrit les sels. L'action ultérieure de l'acide chlorhydrique concentré, puis du chlorure d'ammonium a conduit à un mélange de sels que Aoyama considérait comme $[\text{RuCl}^6](\text{NH}_4)^2$ et $[\text{RuCl}^5](\text{NH}_4)^2$, ce qui l'amenait à formuler la réaction :



Par contre, évaporant dans un courant de chlore et d'acide chlorhydrique la solution chlorhydrique du peroxyde, puis ajoutant de l'acide chlorhydrique saturé de chlore et de chlorure d'ammonium, Aoyama obtenait le ruthénium-IV-hexachlorure d'ammonium pur. Le pentachlororuthénite de Aoyama devait être pour la plus grande partie un ruthénium-IV-hydroxopentachlorure; les résultats ci-dessus ne sont donc pas en désaccord avec ceux de Ruff et Vidic. Au lieu de la réaction 3, il se produit surtout une hydrolyse :



Suivant les conditions de dilution et de température Aoyama obtenait un mélange de chlorosels où le rapport du chlore total au ruthénium variait de 5 à 6. L'équation 3 primitive correspond d'ailleurs à un phénomène accessoire observé par Aoyama et par Ruff et Vidic : le ruthénium-IV-hexachlorure de potassium à haute température, et l'acide correspondant, à température peu élevée, perdent 1 atome de chlore pour donner une combinaison du ruthénium-III.

Cette propriété se retrouve d'ailleurs dans le tétrachlorure de ruthénium. Wöhler et Balz (42) ont constaté que le trichlorure de ruthénium très finement divisé ne se transforme pas en tétrachlorure, même en présence de chlore liquide à 50° sous 15 atmosphères pendant 15 jours, à 15° sous 5 atmosphères pendant 2 mois. D'après ces auteurs, le chlorure obtenu en évaporant la solution chlorhydrique de peroxyde se transforme par simple dessiccation en trichlorure (Ru : trouvé : 48,54 ; calculé : 48,85) ; ce trichlorure commence à se volatiliser et à se décomposer dès 500°. Chauffé à 800° dans un courant de chlore, il ne perd pas de chlore. Remy (32) étudiant la tension de dissociation du trichlorure préparé par voie sèche, a montré qu'elle atteint 1 atmosphère à 840° et qu'il se décompose immédiatement en ses éléments.

La facilité avec laquelle on passerait des combinaisons du

tétrachlorure aux combinaisons du trichlorure remettait en discussion l'état du ruthénium dans la solution chlorhydrique du peroxyde : le ruthénium, d'abord tétravalent, n'y devenait-il pas rapidement trivalent ? Examinant à cette époque la nature des chlorosels qui en dérivent, j'ai été amené à étudier aussi cette solution ou, plus exactement, le produit de son évaporation que j'ai appelé dans cet exposé le chlorure brut. Des indications précédentes, on pouvait déduire que ce chlorure est au moins en majeure partie une combinaison du trichlorure. J'ai fait sur ce point quelques expériences dont les résultats ont été publiés en 1925, pour prendre date, dans un recueil peu répandu (3) ; ils ont pu passer inaperçus ; plusieurs de ces observations étant restées originales seront exposées à la suite de cet historique. L'étude iodométrique de la combinaison du chlorure m'a montré que la solution renfermait toujours une quantité prépondérante de ruthénium tétravalent, variable suivant les conditions de la préparation.

Plus tard Aoyama (2) a indiqué les conditions de préparation du tétrachlorure hydraté. Il faut traiter l'acide $[\text{RuO}_2\text{Cl}] \text{H}^2$ par un courant de chlore et de gaz chlorhydrique, évaporer lentement à la température ordinaire dans une atmosphère de chlore au-dessus de l'acide sulfurique et du pentoxyde de phosphore fréquemment renouvelés ; en 3 ou 4 mois on obtient de grands cristaux rouge-brun ayant jusqu'à 15 mm. de long ; extrêmement hygroscopiques, ils correspondent à la composition $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et retiennent 1/2 molécule d'eau à 100°.

Remy et Wagner (33) ont décrit une nouvelle préparation du trichlorure à partir de la solution brune ; il faut l'évaporer jusqu'à poids constant dans un courant d'acide chlorhydrique rigoureusement sec et de préférence à la température de 150-160° ; le produit qui renferme déjà le chlore et le ruthénium dans la proportion de 3 à 1 contient encore un peu d'eau qu'il perd par chauffage dans le vide à 400°, pendant

2 heures, en présence de potasse caustique; le résidu est un produit hygroscopique, moins hygroscopique toutefois que le produit ordinaire d'évaporation; ce trichlorure est soluble dans l'eau avec une coloration brun rougeâtre (Ru : 48,54 ; 48,58; 49,34 ; 49,04 : Cl : 51,12 ; 50,87 ; 50,24 ; 50,87 : calculé pour Cl^3Ru : Ru 48,87 ; Cl, 51,13).

Remy et Lührs (35) sont revenus sur cette préparation : le chauffage dans le vide diminue la solubilité du produit, il suffit de porter la température à 180° à la fin de la dessiccation dans un courant de gaz chlorhydrique, puis d'achever celle-ci au-dessus de chlorure de calcium et d'acide sulfurique renouvelé chaque jour. Le produit résiduel se dissout très lentement dans l'eau acidulée en donnant, selon la concentration, une coloration jaune ou rouge-brun, et dans l'eau pure, en donnant à la longue une coloration verte. Le degré de valence du ruthénium dans cette combinaison a été déterminé à l'aide de l'amalgame de sodium. L'analyse a donné les résultats suivants : Ru : 48,75-49,02 ; Cl : 51,12-50,88 ; H : 0,04-0,03. La présence d'hydrogène, à mon avis, montre bien que ce n'est pas encore le trichlorure rigoureusement pur qui est atteint par ce procédé, car l'hydrogène figure dans la combinaison sous forme d'eau, d'hydroxyle ou d'acide chlorhydrique.

Gall et Lehmann (15) ont déclaré que, dans ces conditions, il est impossible d'obtenir le trichlorure ; la solution chlorhydrique du peroxyde évaporée plusieurs fois en présence d'acide chlorhydrique ne leur a pas donné un corps défini, mais un mélange de chlorures de ruthénium-III et de ruthénium-IV, la quantité d'hydrogène nécessaire pour passer au chlorure bleu de ruthénium-II étant à peu près les $4/3$ d'un équivalent. Pourtant, d'après Kraüss (27), si on évapore à sec plusieurs fois la solution chlorhydrique du peroxyde, en reprenant chaque fois par de l'acide chlorhydrique concentré, on aboutit finalement à une solution qui contient en totalité ou en majeure partie le ruthénium à l'état trivalent.

Le dernier mémoire de Remy et Lührs (36) a précisé les relations de ces différents chlorures entre eux. La solution chlorhydrique récente du peroxyde paraît contenir le tétrachlorure. Si on évite de la chauffer, l'addition de chlorures alcalins y détermine la formation d'un ruthénium-IV-hexachlorure; le chauffage de la solution provoque une hydrolyse et le tétrachlorure passe sous la forme d'un hydroxotrichlorure qui donnera par addition de chlorures alcalins les chlorosels bruns ou ruthénium-IV-hydroxopentachlorures. Secondairement le chauffage détermine la transformation en trichlorure de la partie du ruthénium qui était restée sous la forme de tétrachlorure. Tant que la décomposition hydrolytique n'est pas terminée, le passage d'un gaz inerte peut enlever à la solution du chlore libre; le dégagement du chlore n'est plus possible lorsque l'hydrolyse est terminée. On obtient le ruthénium-III-hydroxotrichlorure en traitant le peroxyde par l'acide chlorhydrique concentré, puis évaporant après repos d'une nuit. Même après chauffage avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,19 la solution ne cède plus de chlore par barbotage de gaz carbonique, ce qui prouve qu'elle ne renferme pas beaucoup de tétrachlorure, dont la tension de dissociation est élevée.

Si on évapore plusieurs fois à consistance sirupeuse la solution de peroxyde dans l'acide chlorhydrique de densité 1,19 et si on reprend par l'acide chlorhydrique, on ne transforme pas plus de la moitié du ruthénium-IV en ruthénium-III. Après 4, 9, 12 évaporations à siccité, il reste respectivement 97, 51, 52 o/o du ruthénium à l'état tétravalent.

II. — CHLORURES DE RUTHÉNIUM PRÉPARÉS AVEC L'HYDROXYDE

Le premier chlorure de ruthénium fut préparé par Claus (5) en traitant par l'acide chlorhydrique l'hydroxyde précipité du ruthénate.

Krauss et Kükenthal (25) ont recommandé une préparation analogue qui a été décrite précédemment ; avec des produits secs, elle permettrait d'atteindre le trichlorure anhydre (26) ; l'hydroxyde, séché dans l'azote pour éviter toute oxydation, a été traité à 105° dans une nacelle par du gaz chlorhydrique exempt d'air. La réaction commence dès la température ambiante, l'eau formée s'élimine aussitôt et la réaction est terminée en quelques minutes ; le produit obtenu après refroidissement correspond à la composition Cl^3Ru (trouvé : Ru : 48,74 ; Cl : 50,52 ; calculé : Ru : 48,78 ; Cl : 50,62). Le chlorure ainsi obtenu forme une masse brillante spongieuse, très hygroscopique, très soluble dans l'eau et donnant une solution brune.

L'hydroxyde précipité par l'alcool dans une solution de ruthénate correspond au ruthénium-III d'après Claus (5), Gutbier (19) et Krauss (24) ; Debray et Joly (7) lui ont attribué la formule $\text{Ru}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$, qui en fait un hydrate mixte du dioxyde et du trioxyde non isolable. Gutbier et Ransohoff (18) l'ont considéré comme un produit mal défini ; d'après Wöhler, Balz et Metz (43) cet hydroxyde calciné dans un courant de gaz carbonique conduit au dioxyde.

Crowell et Yost (6) ont déterminé par iodométrie l'état du ruthénium dans la solution précédente et constaté que le quart du ruthénium s'y trouve sous la forme tétravalente ; par contre, dans la même solution traitée par le chlore, le ruthénium passe en totalité à l'état tétravalent.

Pour cette solution, comme pour la solution chlorhydrique du peroxyde, l'action prolongée de l'acide chlorhydrique concentré et plusieurs évaporations à siccité suffiraient, d'après Krauss (27), à faire passer la majeure partie ou la totalité du ruthénium à la valence trois.

Remy et Lühns (35) ont titré la même solution à l'aide du chlorure stanneux et trouvé 90 o/o de ruthénium à l'état tétravalent. Lorsque l'oxyde est décanté et séché à l'abri de l'air, la proportion de ruthénium-IV dans la solution chlorhydrique tombe à 76 et même 47 o/o.

III. — PRODUITS DE RÉDUCTION DES CHLORURES DE RUTHÉNIUM

Divers réducteurs produisent dans les solutions de chlorures de ruthénium une coloration bleu azur très typique : cette réaction a été observée pour la première fois par Claus (5) ; il nota que, par chauffage, le liquide devient vert comme une solution de sesquichlorure de chrome et suggéra, sans preuves décisives, que la substance bleue correspondait à un dichlorure. Joly (22) obtint la même solution bleu foncé avec le trichlorure préparé par voie sèche et l'alcool à 95° et, remarquant que l'alcool absolu reste sans action, il considéra la substance formée comme un oxychlorure $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^2$. Pour Gutbier et Trenckner (17) cette substance est un dichlorure. Howe (20) obtint la même solution par réduction électrolytique et tenta d'isoler le chlorosel de cæsium correspondant.

Remy (30), réduisant la solution chlorhydrique du peroxyde de ruthénium par l'amalgame de sodium, retrouva la solution bleue et adopta aussi l'hypothèse d'un composé du ruthénium divalent, mais comme il avait obtenu en même temps un peu de ruthénium métallique, il supposa que le ruthénium pouvait en outre s'y trouver avec la valence 1.

Le ruthénium incomplètement chloré par voie sèche donnerait aussi avec l'alcool dilué une solution de chlorure de ruthénium-II (J. L. Howe, J. L. Howe junior et S. C. Ogburn junior (21)). Selon Wöhler et Balz (42), le dichlorure n'est pas formé dans la chloruration, mais produit sous l'action réductrice de l'alcool.

Gall et Lehmann (14), partant d'un trichlorure obtenu selon la méthode de Krauss et Kükenthal, ou d'une solution chlorhydrique de peroxyde préparèrent le chlorure bleu, en solution alcoolique, par hydrogénation catalytique en présence de noir de platine ; la réduction fut lente et produisit en même temps un miroir brillant de ruthénium ; la solution filtrée dans une atmosphère d'hydrogène, évaporée dans le

vide a laissé un résidu noir bleu, soluble dans l'eau, où le chlore et le ruthénium étaient dans le rapport 2 : 1. En solution chlorhydrique, la réduction est achevée en quelques heures sans dépôt de métal. Le rapport Cl : Ru = 2 : 1 conviendrait aussi bien à une combinaison ClRu , ClH ; les auteurs ont alors mesuré le degré de valence du métal dans le chlorure bleu par la quantité d'hydrogène consommée dans la réduction : les quantités trouvées sont voisines de celles qui correspondent au ruthénium divalent; elles s'écartent notablement (jusqu'à 19 o/o) des quantités théoriques, parce que la substance considérée comme trichlorure devait renfermer une quantité importante d'un tétrachlorure ou d'un oxytrichlorure.

Remy et Wagner (34) ont repris l'étude de la réduction par l'amalgame de sodium; suivant qu'ils opéraient en solution faiblement ou fortement chlorhydrique, ils obtenaient une solution jaune pâle ou vert foncé. En solution fortement acide, la coloration vert pur est obtenue lorsqu'on a mis en œuvre un équivalent d'hydrogène par atome de ruthénium; si on emploie davantage d'amalgame, la coloration bleu foncé apparaît et pour obtenir la coloration bleue maximum, deux équivalents d'hydrogène sont nécessaires, par atome de ruthénium restant en solution, car une partie du métal précipite. Le chlorure obtenu par voie sèche et le pentachlororuthéniate leur donnèrent la même solution bleue; posant en principe que le ruthénium était trivalent dans les chlorures originels, ils en ont déduit que la coloration bleu foncé correspondait à du ruthénium monovalent qui formerait un acide complexe tel que $[\text{RuCl}^3]\text{H}^2$.

Zintl et Zaimis (44) ont suivi par titrage potentiométrique la réduction du chlorure de ruthénium. Ils utilisaient une solution de chlorure préparée selon la méthode de Krauss et Kükenthal et comme agent réducteur le sulfate de chrome-II ou de titane-III. La solution brune primitive devient progressivement jaune clair sous l'influence du réducteur, le

point d'inflexion de la courbe de titration correspond à un équivalent, par conséquent au ruthénium-II, puisque les auteurs supposent le ruthénium trivalent à l'origine ; alors la première goutte de réactif en excès produit une coloration bleue qui correspond par conséquent à du ruthénium monovalent. Les auteurs considèrent que le chlorure Cl^2Ru de Gall et Lehmann contient un mélange de ruthénium di- et monovalent, ce dernier sous la forme d'un acide RuCl^2H ; ils signalent la difficulté du titrage potentiométrique et attribuent les écarts de Gall et Lehmann à une réduction partielle au degré 1.

Crowell et Yost (6) ont effectué également le titrage électrométrique à l'aide du sulfate de titane-III, et observé les mêmes phénomènes que Zintl et Zaimis ; ils ont utilisé comme point de départ une solution mieux définie : la solution de chlorure avait été traitée préalablement par le chlore et contenait par conséquent du ruthénium-IV. Un équivalent de réducteur est nécessaire pour passer du rouge orangé primitif au jaune clair. Ensuite la couleur passe rapidement au vert olive et au bleu foncé qui correspond au ruthénium-II. Seul le virage au jaune clair présente quelque netteté sur la courbe de variation du potentiel.

Gall et Lehmann (15) ont confirmé leurs résultats avec la méthode même de Remy ; l'amalgame de sodium est d'un emploi très délicat et leur a donné des résultats peu précis. Ils ont démontré que le chlorure bleu ne peut correspondre à RuCl^2H ; le ruthénium y est bien divalent, d'après la quantité de permanganate (méthode de Ruff et Vidic) ou de manganate de potassium nécessaire pour le transformer en ruthénate. Pour eux, l'apparition d'une coloration verte est obtenue avec 0,25 à 0,50 équivalent de réducteur par atome de ruthénium ; la solution verte ne correspondrait donc pas à un degré de valence défini.

Remy et Lührs (35), acceptant la tétravalence du ruthénium dans le chlorosel brun, ont finalement admis que la

solution bleue correspondait au ruthénium-II et la solution verte au ruthénium-III.

Gall et Lehmann ont critiqué les bases de ce dernier travail, en particulier, l'hypothèse de Remy et Lührs sur le degré de valence du ruthénium dans la matière première. Ils ont précisé que la coloration verte correspondait à un mélange de brun et de bleu et suggéré qu'il y a peut être une substance verte, une combinaison complexe de composition $[\text{Ru}_{\text{III}}\text{Cl}^5]\text{Ru}_{\text{II}}$ (la formule $[\text{Eu}_{\text{II}}\text{Cl}^5]\text{Ru}_{\text{III}}$ figure par erreur au mémoire).

Les résultats précédents ont été longuement discutés dans les polémiques que j'ai signalées précédemment. Au cours de cette discussion Krauss (27) s'est rallié au point de vue ancien de Remy : le ruthénium est divalent dans la solution jaune clair et monovalent dans la solution bleue ; Gall (16) et Remy (37) sont tombés d'accord sur la divalence du métal dans le chlorure bleu.

Le plus récent travail sur les produits de réduction des chlorures de ruthénium est celui de Krauss et Brückhaus (28). La solution brune obtenue suivant le procédé de Krauss et Küenthal (24) a été réduite par un courant d'hydrogène, grâce à l'intervention de rayons ultra-violetes de courte longueur d'onde, en une solution limpide, orangé clair ; le ruthénium est devenu divalent d'après la titration au manganate de potassium, et les auteurs ont pu isoler un ruthénium-II-aquopentachlorure de cæsium $[\text{RuCl}^5(\text{OH}^2)]\text{Cs}^3$ cristallisé. Ce sel renferme une molécule d'eau et non un hydroxyle, car les résultats sont identiques lorsqu'on pèse l'eau libérée par calcination dans un courant d'hydrogène ou d'oxygène. La solution aqueuse donne par une solution alcaline un précipité blanc qui devient rapidement sombre et bientôt noir ; cet hydroxyde blanc est, à l'encontre de l'hydroxyde noir, facilement soluble dans un excès de soude.

OBSERVATIONS PERSONNELLES

I. — CHLORURE PRÉPARÉ AVEC LE PEROXYDE DE RUTHÉNIUM
ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ

Le chlorure a été obtenu dans les conditions indiquées à l'avant-propos (p. 6) ; j'ai supprimé toutefois l'alcool dans les préparations destinées à l'étude du degré de valence. La solution chlorhydrique concentrée a été maintenue dans un dessiccateur au-dessus de chaux vive et d'acide sulfurique ($d = 1,84$) jusqu'à ce qu'il reste une masse noire à surface miroitante ; celle-ci se détache aisément des vases quand elle est bien sèche : la cassure est nettement cristalline, le produit très hygroscopique, excessivement soluble dans l'eau. C'est ce résidu que j'appellerai chlorure brut. La composition varie suivant la durée de la dessiccation ; elle varie bien davantage lorsque la solution a été portée au bain-marie avant dessiccation à froid.

Voici les analyses de quelques échantillons avec l'indication de leur mode de préparation :

- 1) dessiccation à froid, après 10 jours ;
- 2) dessiccation à froid, après 1 mois ;
- 3) dessiccation à froid, après 2 mois ;
- 4, 5, 6) chauffage préalable au bain-marie

	Substance o/o				Formule
	Ru	Cl	Cl : Ru	approximative	
1)	0,4840	33,75	51,91	4,42	Cl ³ Ru ₂ 1/3 H ² O
2)	0,4600	35,58	49,39	3,98	
3)	0,5133	36,20	50,05	3,96	
4)	0,2079	30,44	45,31	4,27	Cl ³ Ru ₂ , 5H ² O
5)	0,4088	29,91	47,87	4,59	
6)	{ 0,3704 0,5043	{ 37,50 37,25	{ 46,00 45,88	{ 3,51 3,50	

Les produits non chauffés répandent une odeur de chlore ; elle est plus faible avec les produits chauffés.

Le chlorure 4 contenait un excès d'acide chlorhydrique ; chauffé 1 heure 1/2 à 180° dans un courant d'anhydride carbonique, il a cédé de l'eau et de l'acide chlorhydrique (recueilli dans un barboteur à nitrate d'argent) ; le chlorure 5, dans les mêmes conditions, a perdu de l'acide chlorhydrique, lentement vers 100°, plus rapidement à 200°, et n'a cédé que des traces de chlore. L'excès de chlore de ces produits, en sus de Cl^3Ru , est donc constitué par du chlore ou de l'acide chlorhydrique.

Dosage iodométrique des chlorures bruts.

Tous les chlorures bruts ci-dessus, en solution dans l'acide chlorhydrique dilué, ont libéré de l'iode par addition d'iodure de potassium en cristaux.

Fait bien curieux, l'iodure isolable dans les conditions ordinaires est différent pour les trois éléments homologues : fer (I^2Fe), ruthénium (I^3Ru), osmium (I^4Os). Lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium au tétrachlorure de ruthénium, on n'obtient donc que les produits de dédoublement du tétraiodure, un atome d'iode et le triiodure I^3Ru .

La réaction se complique de la très grande oxydabilité du triiodure de ruthénium. Le trichlorure est déjà plus oxydable que les chlorosels ; Aoyama (1) a signalé son oxydation à 200° ; Wöhler, Balz et Metz (43) ont proposé de préparer l'oxyde de ruthénium-IV en chauffant le trichlorure dans l'oxygène à 600°-700°. J'ai constaté que la vitesse d'oxydation dans l'air du trichlorure est déjà sensible à 85° (chlorure brut chauffé à 100° dans le gaz carbonique jusqu'à cessation de dégagement de chlore, puis chauffé progressivement dans l'air). Par contre le triiodure s'oxyde très rapidement dès la température ordinaire.

Avec une solution concentrée de chlorure brut (n° 3), et un

excès d'iodure de potassium en cristaux, j'ai obtenu après quelques heures un précipité lourd, fin, très peu soluble ; séparé, il retenait de l'iode libre qui a été enlevé par lavage avec une solution concentrée d'iodure ; le précipité a été lavé ensuite avec un peu d'eau dans laquelle il s'est légèrement dissous, puis avec de l'alcool et de l'éther ; sa composition était voisine de celle du triiodure (subst. : 0 g. 3045 ; Ru : 20,01 ; I : 74,15 0/0 ; I : Ru = 2,98 ; calculé pour I^3Ru : Ru : 21,08 ; I : 78,92). Après 24 heures à l'air, cet iodure avait taché d'iode le papier qui le portait et colorait fortement le sulfure de carbone (substance lavée au S^2C et séchée : 0 g. 2979 ; Ru : 22,89 ; I : 72,20 ; I : Ru = 2,53). 0 g. 1428 d'iodure lavé au sulfure de carbone ont perdu à 110^0 , en 30 minutes 0 g. 0088 — en 3 heures : 0 g. 0252 — en 12 heures : 0 g. 0888, et la teneur en ruthénium s'est élevée à 62,9 0/0 dans le produit chauffé 12 heures.

La libération progressive de l'iode par le triiodure rend le dosage iodométrique des chlorures de ruthénium plus délicat que celui des chlorosels ; il faudrait en toute rigueur opérer en l'absence d'oxygène ; cependant on obtient des résultats suffisants avec un titrage rapide en présence d'un peu de chloroforme comme indicateur de l'iode libre. A 0 g. 20 environ de chlorure brut, 10 cm^3 d'eau, 5 cm^3 d'acide chlorhydrique *ca* 3N et 1 cm^3 de chloroforme, j'ai ajouté 0 g. 20 d'iodure de potassium en cristaux, puis du thio-sulfate 0,1N pour faire disparaître la coloration du chloroforme.

	Substance	Ru	cm^3 thiosulfate 0,1 N	Rapport I : Ru
	—	—	—	—
3	0 g. 2018	0 g. 0730	6 cm^3 8	0,93
4	0 g. 1680	0 g. 0586	4 cm^3 1	0,74
5	0 g. 2101	0 g. 0628	5 cm^3 0	0,81

Le produit 3 après deux ans de conservation au-dessus de chaux vive n'a sensiblement plus libéré d'iode.

Le chlorure brut est donc constitué en majeure partie par du tétrachlorure, avec un peu de trichlorure; lorsqu'il n'a pas été chauffé, sa composition est très voisine de celle d'un tétrachlorure.

Passage du chlorure brut aux chlorosels potassiques.

Cette dualité du chlorure brut est encore mise en évidence lorsqu'on examine les chlorosels potassiques qui en dérivent. L'addition de deux molécules de chlorure de potassium par atome de ruthénium, à une solution du chlorure n° 6 dans l'acide chlorhydrique 2N, donne un précipité abondant de chlorosel brun; si on concentre les eaux mères dans le vide, on obtient en dernier lieu des cristaux rouges du chlorosel de Howe, lesquels, repris par l'eau froide, peuvent être séparés du chlorosel brun qui les accompagne. La formation directe de $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^2]\text{K}^2$ à partir de la solution chauffée de chlorure de ruthénium-IV confirme la présence de l'hydroxotrichlorure $(\text{HO})\text{Cl}^3\text{Ru}$ ou de sa combinaison chlorhydrique.

Pyrolyse du chlorure brut.

Je suis parti du chlorure brut n° 2 qui donnait à l'analyse : subst. 0 g. 4600; Ru : 35,58; Cl : 49,39 0/0; Cl : Ru = 3,98; calculé pour Cl^4Ru , 2 1/3 H^2O : Ru : 35,62; Cl : 49,68 0/0. J'ai soumis ce produit à divers traitements et analysé la substance résiduelle. En 3 heures de chauffage à 100° dans un courant de gaz carbonique, le produit a perdu un peu de chlore; 2 heures de chauffage supplémentaire n'ont pas modifié sa composition (subst. : 0 g. 3593; Ru : 36,07; Cl : 49,00 0/0; Cl : Ru = 3,9; calc. pour $\text{Cl}^{3,90}\text{Ru}$, 2 1/3 H^2O : Ru : 36,06; Cl : 49,04 0/0).

Chauffé pendant 10 heures à 100° dans l'acide chlorhydrique gazeux sec, le produit primitif n'a également perdu qu'un peu de chlore (subst. : 0 g. 5385; Ru : 35,65; Cl : 49,04; Cl : Ru = 3,93).

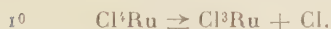
A 200°, dans un courant de gaz carbonique sec, se manifeste une altération importante ; le produit reste soluble dans l'eau (subst. : 0 g. 4743 ; Ru : 45,56 ; Cl : 48,65 ; Cl : Ru = 3,06 ; calc. pour $\text{Cl}^{3,06}\text{Ru}$, 0,7 H^2O : Ru : 45,64 ; Cl : 48,69).

A 360°, dans un courant de gaz chlorhydrique sec, on parvient à la composition suivante : subst. : 0 g. 2702 ; Ru : 47,37 ; Cl : 49,47 ; Cl : Ru = 3,00 ; calculé pour Cl^3Ru : Ru : 48,88 ; Cl : 51,12 ; pour Cl^3Ru , 0,37 H^2O : Ru : 47,35 ; Cl : 49,51 ; le produit reste soluble dans l'eau, surtout à chaud.

Enfin le produit porté à 300° dans le gaz carbonique a été amené à la composition suivante : subst. : 0 g. 2044 ; Ru : 47,26 ; Cl : 49,41 ; Cl : Ru = 3,00 ; calc. pour Cl^3Ru , 0,4 H^2O : Ru : 47,24 ; Cl : 49,41. Le chlorure ainsi traité, abandonné 3 semaines à l'air humide, est devenu déliquescents ; il se dissolvait assez bien dans l'eau en donnant une solution violacée, puis rouge brun, qui devenait rouge par chauffage avec de l'acide chlorhydrique.

Le même chlorure chauffé à 400° dans le gaz chlorhydrique bien exempt d'air a donné un produit tout à fait insoluble dans l'eau (subst. : 0 g. 3738 : Ru : 48,82 ; Cl : 51,14, composition du trichlorure pur). Après 9 jours de contact avec l'eau, celle-ci a pris une très légère coloration bleue : une trace de ce chlorure s'est dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant.

Que se passe-t-il dans ce chauffage ? On peut, en ne considérant que les chlorures simples, envisager 2 réactions :



Les résultats précédents montrent que la composition du chlorure résiduel dépend de la température et de la durée du chauffage et non pas de l'emploi de gaz carbonique ou de gaz chlorhydrique. Le chlorure brut dont je me suis servi s'est décomposé selon la première équation et non selon la

seconde; il contenait donc, au moins en majeure partie, du tétrachlorure de ruthénium.

Ces expériences vérifient la conclusion de Joly; un chauffage prolongé à température élevée est nécessaire pour transformer le chlorure brut en trichlorure et celui-ci présente alors les propriétés du trichlorure obtenu par voie sèche, et notamment l'insolubilité dans l'eau. Par contre, on peut se demander comment divers auteurs sont parvenus au trichlorure anhydre et soluble par évaporation du chlorure brut dans l'acide chlorhydrique à basse température.

II. — CHLORURE PRÉPARÉ SELON LA MÉTHODE DE KRAUSS ET KÜKENTHAL.

J'ai préparé l'hydroxyde en partant de 4 g. de ruthénium pur et suivant strictement les indications des auteurs; j'ai obtenu 3 g. d'hydroxyde noir qui a été séché dans le vide à la température ordinaire.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1880; Ru : 66,2 o/o; Cl : traces.

La teneur en ruthénium correspond bien avec la formule $(\text{HO})^3 \text{Ru}$ que lui attribue Krauss (24) (calc. Ru : 66 o/o); mais ceci ne prouve rien puisque de nombreux hydroxydes existent sous une forme plus ou moins déshydratée: l'analyse correspond également à la formule $(\text{HO})^2 = \text{Ru} = \text{O}$

Dans l'acide chlorhydrique dilué, cet hydroxyde se dissout bien en donnant d'abord une coloration brun verdâtre qui correspond à quelque chlorure hydraté; il faut plusieurs heures à la température ordinaire, quelques instants à la température de l'ébullition pour que la solution prenne la couleur brun-jaune; 0 g. 1540 d'hydroxyde dissous dans un excès d'acide chlorhydrique, additionnés de 200 cm³ d'eau et de 0 g. 50 d'iodure de potassium ont libéré de l'iode qui a été dosé avec du thiosulfate 0,1 N en présence d'empois d'amidon;

7,1 cm³ de thiosulfate ont été employés, équivalant à 0,71 atome d'iode par atome de ruthénium; les 3/4 de l'hydroxyde correspondaient donc au ruthénium tétravalent.

0 g. 2223 d'hydroxyde ont été chauffés dans un courant de gaz chlorhydrique bien sec et bien purgé d'air; la température a été portée à 120° en l'espace d'une heure; j'ai observé un dégagement abondant de vapeur d'eau; la température a été maintenue 1/2 heure et le courant gazeux conservé pendant le refroidissement; la substance avait augmenté de poids (0 g. 2300), était devenue hygroscopique (0 g. 0022 fixés en 15 minutes);

Analyse :

0 g. 1127 Ru; 0 g. 1105 Cl, soit : Ru : 48,0; Cl : 49,5 0/0; calculé pour Cl³Ru : Ru : 48,87; Cl : 51,13.

Un autre échantillon de chlorure préparé de la même façon s'est dissous immédiatement dans l'eau avec une coloration brun jaunâtre foncé; en présence d'acide chlorhydrique, la coloration ne s'est pas modifiée en 1 heure; chauffée légèrement, la solution, passant par une coloration intermédiaire verte très fugace, est devenue rouge orangé foncé, ce qui n'est pas la couleur des solutions acides de chlorure de ruthénium-III.

Le même chlorure a été chauffé dans le gaz chlorhydrique bien exempt d'air, d'abord à 120°, puis à 400° pendant une heure au moins; le produit résiduel était presque insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique dilué.

La méthode de Krauss ne conduit donc pas au trichlorure de ruthénium bien pur, mais à un mélange de Cl³Ru et (HO)Cl³Ru; il faut chauffer très longtemps dans le gaz chlorhydrique pour éliminer l'hydroxyle et l'eau et alors on tend, comme pour le chlorure brut, vers un trichlorure insoluble dans l'eau.

Je ne crois pas que la présence de ruthénium-IV dans

l'hydroxyde soit due seulement à l'oxydation pendant la dessiccation ; dans le milieu alcalin, où il précipite en présence de l'air, l'hydroxyde de ruthénium-III attendu peut se transformer immédiatement en hydroxyde de ruthénium-IV.

Il faut remarquer que l'eau formée par réaction entre l'hydroxyde et l'acide chlorhydrique s'échappe à basse température, tandis que l'eau primitivement combinée au chlorure ne part qu'à une température beaucoup plus élevée.

III. — COMBINAISONS ACIDES DU TRICHLORURE DE RUTHÉNIUM

A. — Acide rouge.

Du chapitre premier, il ressort que, pour obtenir une solution de chlorure de ruthénium correspondant exactement à la trivalence, le moyen le plus simple est de faire bouillir pendant quelque temps avec un excès d'alcool la solution chlorhydrique diluée du chlorure de ruthénium tétravalent. La solution rouge obtenue, filtrée, donne très facilement par addition de chlorures alcalins les chlorosels rouges de Howe ; on pourrait en inférer qu'elle contient l'acide complexe $[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{H}^2$, soit $\text{Cl}^3\text{Ru}, 2\text{ClH}, \text{H}^2\text{O}$. En cherchant à isoler cet acide par une dessiccation prolongée dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré et de chaux vive, je n'ai pu obtenir, à la température ordinaire, dans différentes préparations, qu'un acide moins riche en acide chlorhydrique et plus riche en eau, répondant à la composition $\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{ClH}, 2\text{H}^2\text{O}$. Ainsi l'acide chlorhydrique plus volatil s'élimine plus rapidement que l'eau. Peut-être obtiendrait-on l'acide $\text{Cl}^3\text{Ru}, 2\text{ClH}, \text{H}^2\text{O}$, en absorbant seulement la vapeur d'eau avec de l'anhydride phosphorique, dans une atmosphère saturée de gaz chlorhydrique, mais il serait alors impossible de faire, dans le produit résiduel, le départ entre l'acide chlorhydrique réellement combiné et l'acide chlorhydrique retenu en excès.

L'acide $\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{ClH}, 2\text{H}^2\text{O}$ se présente en aiguilles rouge foncé, très déliquescentes, donnant avec l'eau une solution rouge foncé qui, même par dilution, reste rouge pendant quelque temps.

Analyse :

Subst. séchée sur plaque poreuse : 0 g. 2175 ; trouvé Ru : 36,37 ; Cl : 50,80 o/o ; calculé pour $\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{ClH}, 2\text{H}^2\text{O}$: Ru : 36,25 ; Cl : 50,55 o/o.

On n'a jamais isolé d'acides de composition $\text{Cl}^3\text{M}, 2\text{ClH}, \text{H}^2\text{O}$, mais on a caractérisé plusieurs acides $\text{Cl}^3\text{M}, \text{ClH}, 2\text{H}^2\text{O}$; le chlorure ferrique (Sabatier (40), Engel (12)), le chlorure aurique (Thomsen (41)) donnent une combinaison cristallisée de ce type. En 1911, Duffour (10) avait signalé l'existence d'un acide tétrachloroirideux défini $\text{IrCl}^4\text{H}, n\text{H}^2\text{O}$, mais il a reconnu par la suite que cette composition n'était que passagère, son acide, analysé après une dessiccation plus prolongée, renfermant moins d'acide chlorhydrique que n'en comporte la formule ci-dessus. La fragilité des acides complexes est bien connue ; le fait qu'une combinaison comme $\text{Cl}^3\text{M}, \text{ClH}, 2\text{H}^2\text{O}$, perd assez facilement de l'acide chlorhydrique et de l'eau ne suffit pas pour nier son existence. L'acide tétrachlororuthéneux a les mêmes propriétés ; comme j'ai pu isoler un chlorosel de formule $[\text{Ru}(\text{OH}^2)^2\text{Cl}^4]\text{Me}$, (v. p. 100), la réalité d'un acide $\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{ClH}, 2\text{H}^2\text{O}$ ne laisse pas de doute ; il faut lui attribuer la formule $[\text{Ru}(\text{OH}^2)^2\text{Cl}^4]\text{H}$ et non la formule $[\text{RuCl}^4]\text{H}, 2\text{H}^2\text{O}$.

*Pyrolyse de l'acide
ruthénium-III-diaquotétrachlorhydrique rouge.*

L'acide rouge, préparé comme il vient d'être dit, a été placé dans deux nacelles, celles-ci dans deux tubes de verre chauffés simultanément dans le même bain d'huile ; un courant de gaz carbonique pur traversait les deux tubes, puis, au sortir

de l'un, barbotait dans une solution nitrique de nitrate d'argent, et, de l'autre, dans une solution d'iodure de potassium acidulée; la température à l'intérieur des tubes a été portée à 200° : le dégagement d'acide chlorhydrique a commencé vers 120° ; aucun dégagement de chlore n'a été observé; 0 g. 4757 d'acide ont perdu en 2 heures à 200° 0 g. 1161, soit 24,4 o/o (calculé pour $\text{ClH}_2\text{H}_2\text{O}$ sur $\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{ClH}_2\text{H}_2\text{O}$: 25,6 o/o); le résidu, soit 0 g. 3596, contenait 0 g. 1740 de ruthénium et 0 g. 1809 de chlore ($\text{Cl} : \text{Ru} = 3$); il était donc constitué par du chlorure de ruthénium-III contenant encore 1,2 o/o d'eau; le résidu de la seconde nacelle était soluble dans l'eau. Dans un autre essai, j'ai observé une perte de 18,3 o/o en 2 heures de chauffage à 100° , dans un courant de gaz chlorhydrique sec; le résidu débarrassé du gaz absorbé, dans le vide en présence de fragments de potasse, a cédé encore de l'acide chlorhydrique (4,2 o/o du poids primitif) par chauffage dans le gaz carbonique à 200° .

L'acide $[\text{Ru}(\text{OH})^2\text{Cl}^4\text{H}]$ perd donc simultanément de l'eau et de l'acide chlorhydrique, qui ne sont pas complètement chassés par un long chauffage à 100° ; l'eau part en dernier lieu, persistant encore à la température de 200° .

II. — Acide vert.

Lorsque la solution diluée du tétrachlorure, réduite par l'alcool, est évaporée au bain-marie jusqu'à formation d'une pellicule solide et qu'on la redissout dans l'alcool à 96° , on obtient la même solution rouge. Mais si on évapore de nouveau au bain-marie la solution alcoolique et reprend le résidu par de l'alcool à 96° , sans ajouter d'acide chlorhydrique, on voit la coloration rouge disparaître progressivement et, après 3 ou 4 traitements, faire place à une coloration vert foncé. Cette coloration verte rappelle, par son intensité, la solution signalée par Remy et par Gall et Lehmann, qui l'ont obtenue

dans des conditions différentes. La coloration vert foncé est apparue toutes les fois que la solution rouge a été chauffée avec de l'eau et de l'alcool, en l'absence d'un excès d'acide chlorhydrique. Il suffit de chauffer la solution vert foncé avec un excès d'acide chlorhydrique pour voir réapparaître assez rapidement la coloration rouge. La solution verte, comme la solution rouge, ne libère pas immédiatement d'iode par addition d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium. La solution verte, évaporée dans le vide dans les mêmes conditions que la solution rouge, a donné une pelli-cule noir foncé, se détachant en paillettes brillantes, dont la solution, même très diluée, dans l'eau ou dans l'alcool, est vert intense. Le produit solide a une composition très voisine de $\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{ClH}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Analyse :

Subst. obtenue par évaporation au-dessus d'acide sulfurique et de potasse : 0 g. 5150; trouvé : Ru : 35,82; Cl : 49,95; Calculé : Ru : 36,25; Cl : 50,55 o/o.

Traité au bain-marie pendant plusieurs heures avec de l'eau alcoolisée, ce produit vert se transforme intégralement dans le produit bleu azur qui, d'après Gall et Lehmann (13), est un chlorure de ruthénium divalent. La solution bleu foncé, abandonnée en couche mince à l'air, est devenue en moins de 24 heures une solution verte dont la coloration a persisté plusieurs jours. Par addition d'un peu d'acide chlorhydrique et de perhydrol, la solution bleue ou la solution verte se sont transformées immédiatement en solutions brun jaune, que la réduction par l'alcool a ramenées à la coloration rouge primitive. Dans ces chlorures, le passage du ruthénium tétravalent au ruthénium tri- et divalent et le passage inverse sont donc très faciles. Ainsi la réduction des chlorures par l'alcool ne s'arrête pas à la trivalence, lorsqu'on insiste.

On peut alors se demander si le chlorure vert n'est pas,

comme le supposent Gall et Lehmann, un mélange ou une combinaison de 2 chlorures correspondant à 2 états de valence du ruthénium. Toutefois le mélange de la solution bleu foncé (Ru_{II}) avec la solution rose ou jaune (Ru_{III}) ou la solution brune (Ru_{IV}) n'a jamais donné cette coloration verte si intense. L'analyse ne permet pas d'affirmer que le ruthénium est bien trivalent dans le chlorure vert, puisqu'une combinaison Cl^2Ru , ClH conduirait pratiquement aux mêmes résultats analytiques que le trichlorure Cl^3Ru . La pyrolyse en atmosphère chlorhydrique, par contre, en dépouillant le chlorure de ruthénium de l'acide chlorhydrique qu'il retient, permet de reconnaître la véritable nature du chlorure simple.

Pyrolyse de l'acide vert.

J'ai soumis à la pyrolyse dans les conditions réalisées pour l'acide rouge, 2 échantillons différents du chlorure vert.

Le premier avait été obtenu à partir de 3 g. de chlorure brut (à 37 o/o de Ru), par réduction en milieu chlorhydrique et alcoolique dilué, évaporation à sec au bain-marie, et 4 reprises successives du résidu sec par 50 cm³ d'alcool à 96°. A l'avant-dernière reprise, un peu de bleu était apparu sur les bords du cristalliseur, en même temps qu'une odeur d'aldéhyde se développait; la dernière reprise par l'alcool a augmenté la nuance bleue du produit qui conservait dans l'ensemble une couleur verte assez intense. 0 g. 2735 de produit séché au bain-marie et sur le vide sulfurique pendant 24 heures ont perdu 0 g. 0370 en 2 heures à 200° dans le gaz chlorhydrique. Analyse du résidu : subst. : 0 g. 2365; Ru : 0 g. 1202; Cl : 0 g. 1044; Cl : Ru = 2,49.

Le chlorure obtenu dans ce cas est donc effectivement un mélange de di- et de trichlorure de ruthénium.

On peut cependant s'arrêter à un chlorure vert correspondant exactement au ruthénium trivalent.

Le second produit pyrolysé a été obtenu à partir de 2 g. du même chlorure brut, par réduction en milieu chlorhydrique et alcoolique dilué, filtration, évaporation à sec au bain-marie et reprise du résidu sec une première fois par 30 cm³ d'alcool à 96°, une seconde fois par 30 cm³ d'alcool et 10 cm³ d'eau, une troisième fois par 10 cm³ d'alcool. Les trois reprises sont nécessaires pour obtenir un produit vert émeraude. Cette substance est très hygroscopique et entièrement soluble dans l'eau. 0 g. 5047 de produit séché au bain-marie et sur le vide sulfurique pendant 24 heures ont perdu 0 g. 0865 soit 17,13 o/o, en 2 heures à 200° dans le gaz chlorhydrique. Analyse du résidu : subst. : 0 g. 4182 ; Ru : 0 g. 2054 ; Cl : 0 g. 2118 ; Cl : Ru = 2,96.

Le chlorure traité à 200° renfermait encore une petite quantité d'eau ; il était encore soluble dans l'eau avec une coloration verte. Le pouvoir colorant du chlorure résiduel est considérable. Une solution aqueuse au millionième, sur une épaisseur de quelques centimètres, a une teinte verte notable et persistant plusieurs jours. Une solution aqueuse au millième, vert foncé, chauffée à l'ébullition, devient rapidement bleue, violette, puis brune.

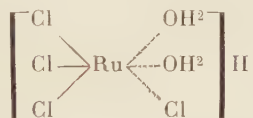
L'acide vert comme l'acide rouge a donc la composition $[\text{RuCl}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, laquelle, d'ailleurs, est fortement altérée par le chauffage et la dessiccation prolongée ; dans la représentation octaédrique de Werner, cette formule correspond à 2 isomères suivant que les 2 molécules d'eau occupent 2 sommets contigus ou 2 sommets opposés de l'octaèdre ; l'acide vert et l'acide rouge sont donc 2 isomères, l'un cis et l'autre trans, du même acide ruthénium-III-diaquotétrachlorhydrique.

REMARQUES SUR LA PYROLYSE DES CHLORURES DE RUTHÉNIUM

Les résultats obtenus dans la pyrolyse des combinaisons acides des chlorures de ruthénium doivent être rapprochés de ceux obtenus par M. Delépine avec les combinaisons acides des chlorures d'iridium (8) ou de rhodium (9). La stabilité plus grande des composés de l'iridium permet d'isoler l'acide chloroiridique IrCl^6H^2 , $6\text{H}^2\text{O}$, qui, par déshydratation, tend vers l'hydrate IrCl^6H^2 , $2\text{H}^2\text{O}$, mais en perdant, même à froid, du chlore et de l'acide chlorhydrique. Chauffé à 450° dans le gaz chlorhydrique, ce produit se transforme en un chlorure de formule $\text{IrCl}^{3,45}$ et, d'après M. Delépine, il faut chauffer au delà de 450° pour atteindre IrCl^3 . Cette combinaison manifeste donc plus de stabilité que la combinaison correspondante du ruthénium. Des résultats analogues ont été obtenus avec les chlorures irideux hydratés ; la réduction par l'alcool de l'acide IrCl^6H^2 ou la précipitation de l'iridium-III-hexachlorure d'argent par l'acide chlorhydrique, conduit, après évaporation sur l'acide sulfurique et la potasse, à des acides chloroirideux de formule générale Cl^3Ir , $m\text{ClH}$, $n\text{H}^2\text{O}$ avec $m < 1$. Chauffés à 100° - 200° , ces acides perdent de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et se condensent, car on voit croître leur poids moléculaire, lorsqu'on le détermine par cryoscopie. M. Delépine (8) n'a pu isoler ni $[\text{IrCl}^6]\text{H}^3$, ni $[\text{Ir}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{H}^2$, ni IrCl^3 , $n\text{H}^2\text{O}$. Le chlorure d'iridium anhydre auquel on aboutit en chauffant à 450° - 500° les chlorures précédents dans un courant de gaz chlorhydrique est tout à fait insoluble dans l'eau, comme le chlorure qu'on obtient par chloruration directe du métal ; un commencement de dissolution n'est visible qu'après plusieurs jours, d'autant plus tardivement que la substance a été chauffée à température plus élevée. Ainsi d'après M. Delépine, le trichlorure d'iridium est la limite d'une succession de combinaisons de moins en moins hydratées.

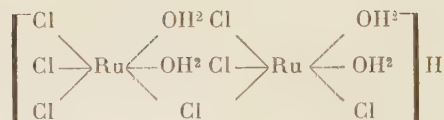
Quel est le mécanisme de cette déshydratation ? On peut imaginer d'abord que la pyrolyse de l'acide complexe se fait avec changement de la coordinence de l'atome central ; dans le cas de l'acide rouge précédent, la perte d'une molécule d'acide chlorhydrique conduirait d'abord à une combinaison telle que $[\text{Ru}(\text{OH}^2)_2\text{Cl}^3]$ ou $[\text{Ru}(\text{OH}^2)_2\text{Cl}^2]\text{Cl}$; la perte d'une molécule d'eau, puis d'une molécule d'acide chlorhydrique donnerait successivement : $[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^4]\text{H} \rightarrow [\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^3]$, avec un nombre de coordination apparent : 5 ou 4. Mais cette coordinence inférieure reste à justifier pour le ruthénium ; les formules rendent mal compte de l'augmentation de poids moléculaire observée dans la série de l'iridium, et de la diminution de solubilité.

La théorie de Werner permet de donner une représentation plus vraisemblable du mécanisme de cette pyrolyse. Soit encore au départ la molécule de l'acide ruthénium-III-diaquo-tétrachlorhydrique :

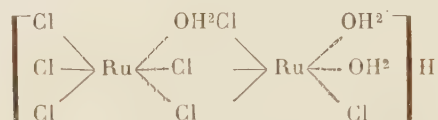


(Les traits pleins représentent les liaisons d'électrovalence ou de valence principale, et les traits pointillés les liaisons de covalence ou de valence secondaire).

Lorsqu'une molécule d'acide chlorhydrique est éliminée, la coordinence 6 ne peut être conservée que par l'entrée simultanée dans l'ion complexe d'une autre molécule, qui est nécessairement l'une des molécules primitives ; l'union ne pouvant se faire directement du ruthénium au ruthénium va être établie par l'intermédiaire d'un atome de chlore ou d'une molécule d'eau et le premier produit de condensation sera par exemple :



Le départ d'une molécule d'eau peut alors respecter l'hexacoordination sans nouvelle condensation, en renforçant l'union des deux groupes ruthéneux; le second produit de la transformation sera :



L'enlèvement d'une nouvelle molécule d'eau conduit à $2\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{ClH}, 2\text{H}^2\text{O}$ qui peut être formulé :



Lors du départ d'une nouvelle molécule, eau ou acide chlorhydrique, l'hexacoordination ne peut être conservée que par condensation avec une autre molécule, soit l'une des molécules primitives, soit une molécule déjà condensée et un mécanisme semblable au précédent se développera.

A mesure que la condensation s'accroît, la teneur en eau diminue, mais cette eau pendant longtemps reste solidement fixée; lorsque la molécule correspond exactement à celle du trichlorure de ruthénium, on est parvenu à une molécule très condensée; le trichlorure vrai est insoluble dans l'eau comme le trichlorure d'iridium-III ou le trichlorure de chrome-III ou comme un polyoxyméthylène. La volatilisation de ce trichlorure correspond à la rupture des liaisons de covalence et donne, à partir du solide, des molécules moins grosses; la dissociation

thermique correspond à la rupture des liaisons de covalence, accompagnée de la rupture des liaisons d'électrovalence.

..

En résumé, j'ai essayé de dégager quelques faits parmi les indications contradictoires sur les chlorures de ruthénium. La solution dite de trichlorure de ruthénium contient une quantité prépondérante de chlorure de ruthénium-IV qui se trouve surtout à l'état de $(\text{HO})\text{Cl}^3\text{Ru}$ après chauffage et à l'état de $\text{Cl}^4\text{Ru}, n\text{H}^2\text{O}$ quand elle a été préparée à froid.

J'ai indiqué dans quelles conditions se forme le trichlorure vrai qui est une combinaison insoluble dans l'eau.

Deux acides complexes isomères, l'un rouge, l'autre vert, correspondant au trichlorure vrai ont été isolés.

CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE

1. S. AOYAMA. *Z. anorg. Chem.*, 138 (1924), 249.
2. S. AOYAMA. *Z. anorg. Chem.*, 153 (1926), 246.
3. R. CHARONNAT. *C. R. Congrès Soc. Sav. (Sciences)* (1925), 177.
4. R. CHARONNAT. *C. R.*, 181 (1925), 866.
5. C. CLAUS. *Ann. Physik.*, 65 (1845), 200.
6. W. R. CROWELL et DON M. YOST. *J. am. chem. Soc.*, 50 (1928), 374.
7. H. DEBRAY et A. JOLY. *C. R.*, 106 (1888), 328.
8. M. DELÉPINE. *Ann. Chim. Phys.* [9] 7 (1917), 277, et *Bull. Soc. Chim.* [4] 9 (1911), 829 et 15 (1914), 231.
9. M. DELÉPINE. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 36 (1927), 108.
10. A. DUFFOUR. *C. R.*, 152 (1911), 1393.
11. A. DUFFOUR. *Ann. Chim. Phys.* [8] 30 (1913), 204.
12. R. ENGEL. *C. R.*, 104 (1887), 1708.
13. H. GALL et G. LEHMANN. *Ber.* 59 (1926), 2856.
14. H. GALL et G. LEHMANN. *Ber.* 60 (1927), 2491.
15. H. GALL et G. LEHMANN. *Ber.* 61 B (1928), 1573.
16. H. GALL. *Z. angew. Chem.*, 41 (1928), 1070 ; 42 (1929), 290.
17. A. GUTBIER et C. TRENCKNER. *Z. anorg. Chem.*, 45 (1905), 166.
18. A. GUTBIER et F. RANSOHOFF. *Z. anorg. Chem.*, 45 (1905), 243.
19. A. GUTBIER. *Z. anorg. Chem.*, 109 (1919), 201.
20. J. L. HOWE. *J. am. chem. Soc.* 23 (1901), 775.
21. J. L. HOWE, J. L. HOWE junior et S. C. OGBURN junior. *J. am. chem. Soc.*, 46 (1924), 335.
22. A. JOLY. *C. R.*, 114 (1892), 291.
23. F. KRAUSS. *Z. anorg. Chem.*, 117 (1921), 111.
24. F. KRAUSS et H. KÜKENTHAL. *Z. anorg. Chem.*, 132 (1924), 315.
25. F. KRAUSS et H. KÜKENTHAL. *Z. anorg. Chem.*, 136 (1924), 62.
26. F. KRAUSS et H. KÜKENTHAL. *Z. anorg. Chem.*, 137 (1924), 32.

27. F. KRAUSS. *Z. angew. Chem.*, 41 (1928), 413.
 28. F. KRAUSS et E. BRÜCKHAUS. *Z. anorg. Chem.*, 189 (1930), 64.
 29. F. MYLIUS et A. MAZZUCHELLI. *Z. anorg. Chem.*, 89 (1914), 1.
 30. H. REMY. *Z. anorg. Chem.*, 113 (1920), 229.
 31. H. REMY. *J. prakt. Chem.* [2] 101 (1921), 341.
 32. H. REMY. *Z. anorg. Chem.*, 137 (1924), 365.
 33. H. REMY et Th. WAGNER. *Z. anorg. Chem.*, 168 (1927), 1.
 34. H. REMY et Th. WAGNER. *Ber.*, 60 (1927), 493.
 35. H. REMY et A. LÜHRSS. *Ber.*, 61 B (1928), 917.
 36. H. REMY et A. LÜHRSS. *Ber.*, 62 B (1929), 200.
 37. H. REMY. *Z. angew. Chem.*, 42 (1929), 289 et 291.
 38. O. RUFF et S. MUGDAN. *J. prakt. Chem.*, [2], 98 (1918), 144.
 39. O. RUFF et F. VIDIC. *Z. anorg. Chem.*, 136, 1924, 49.
 40. P. SABATIER. *Bull. Soc. Chim.* [2], 36 (1881), 200.
 41. V. THOMSEN. *Ber.*, 10 (1877), 1633.
 42. L. WÖHLER et P. BALZ. *Z. anorg. Chem.*, 139 (1924), 411.
 43. L. WÖHLER, P. BALZ et L. METZ. *Z. anorg. Chem.*, 139 (1924), 205.
 44. E. ZINTL et P. ZAIMIS. *Ber.*, 60 (1927), 842.
-

CHAPITRE III

RUTHÉNIUM-III-HEXACHLORURES RUTHÉNIUM-III-AQUOPENTACHLORURE RUTHÉNIUM-III-DIAQUOTÉTRACHLORURE

Les résultats obtenus par Briggs et récemment par Remy (v. p. 27 et p. 35) pourraient laisser subsister quelques doutes sur l'hexacoordination du ruthénium dans les chlorosels précédents. J'ai cherché à réaliser dans la série du ruthénium-III les types de chlorosels hexacoordonnés que forment d'autres métaux trivalents et à déterminer jusqu'où s'étend l'analogie de ces combinaisons.

RUTHÉNIUM-III-HEXACHLORURES

Les ruthénium-IV-hexachlorures appartiennent à la famille des métal-IV-hexachlorures qui compte de nombreux représentants, tels les chloroplatinates, série la plus connue et la plus robuste; l'iridium et même l'osmium forment en outre des métal-III-hexachlorures; aucun ruthénium-III-hexachlorure n'avait été décrit car les conditions de leur formation sont assez particulières; j'ai obtenu ceux de potassium, d'ammonium et de sodium, signalés dès 1925 (7) et celui de pyridinium.

Ruthénium-III-hexachlorure de potassium $\text{RuCl}_6\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$.

Une solution à 1 : 10 de ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium préparé selon la méthode de Howe, refroidie

dans un bain d'eau glacée, a été traitée par un courant de gaz chlorhydrique pur jusqu'à saturation : j'ai obtenu une précipitation de cristaux rouges moins colorés que les cristaux originels, se présentant sous le microscope en lamelles d'apparence orthorhombique, groupées en oursins, orangées sous une faible épaisseur. Le sel qui précipitait en dernier lieu était souillé de chlorure de potassium. Les eaux-mères saturées de chlore ont pris immédiatement une couleur foncée et laissé déposer des cristaux noirs de ruthénium-IV-hexachlorure de potassium : celui-ci est donc moins soluble que les ruthénium-III-hexachlorure et -aquopentachlorure de potassium.

Analyse :

Le sel ne perd pas sensiblement d'eau à 115°, mais perd 4,1 0,0 à 120° ; sur 0 g. 1815 trouvé 0,0 : Ru : 22,47 ; Cl vol. : 23,27 ; ClK : 50,3 ; calculé pour RuCl^6K^3 : Ru : 23,55 ; Cl vol. : 24,6 ; ClK : 51,8 ; pour $\text{RuCl}^6\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$: Ru : 22,61 ; Cl. vol. : 23,66 ; ClK : 49,73 ; H^2O : 4,0.

Une solution de ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium contenant un excès de chlorure de potassium ne laisse pas déposer de ruthénium-III-hexachlorure de potassium ; une forte concentration en acide chlorhydrique paraît nécessaire ; cependant, j'ai obtenu ce dernier sel dans une liqueur qui contenait du chlorure de potassium sans excès, très peu d'acide chlorhydrique et de l'alcool en proportions malheureusement inconnues et je n'ai pu reproduire l'expérience.

Ruthénium-III-hexachlorure d'ammonium



5 g. 3 de chlorure brut de ruthénium ont été soumis à la réduction par l'alcool (4 heures) en solution chlorhydrique

étendue jusqu'à ce que le liquide ait pris une coloration rouge groseille franche; la solution a été concentrée à 100 cm³ en présence d'alcool; 2 g. 50 de chlorure d'ammonium ont été ajoutés, puis le liquide abandonné à l'évaporation lente: j'ai fait 2 récoltes de ruthénium-III-aquopentachlorure d'ammonium, en croûtes cristallines, adhérant aux parois du cristalliseur; ce caractère, et l'aspect des petits cristaux orthorhombiques, rappellent le ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium et les sels analogues d'iridium ou de rhodium.

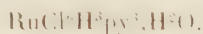
1 g. 6 du sel aquo ont été dissous dans 16 cm³ d'eau; la solution refroidie dans un bain d'eau glacée a été traitée par un courant de gaz chlorhydrique pur jusqu'à saturation. Il ne s'est pas fait de précipitation immédiate, mais en 2 ou 3 jours sont apparues de petites lamelles à contour hexagonal ayant exactement l'aspect du sel tripotassique.

Analyse :

0 g. 0982 produit séché à l'air : trouvé 0/0 : perte à 115° jusqu'à poids constant : 5,7; Ru : 26,4; Cl : 55,0; subst. 0 g. 1083 : NH³ : 13,1 0/0; calc. pour RuCl₆(NH₄)₃.H₂O : H₂O : 4,66; Ru : 26,32; Cl : 55,04; NH³ : 13,19 0/0.

La réduction de ce sel dans l'hydrogène laisse le métal sous la forme des cristaux analysés, avec un vif éclat métallique; cette observation a été notée par Claus pour le sel correspondant de rhodium et par M. Delépine pour celui d'iridium; elle est d'autant plus frappante que la réduction, pour les trois aquopentachlorosels, conduit à une poudre noire.

Ruthénium-III-hexachlorure de pyridinium



2 g. de chlorure brut ont été réduits comme dans la préparation du sel d'ammonium; à la solution concentrée j'ai

ajouté de la pyridine et de l'acide chlorhydrique ; après dépôt des cristaux étudiés page 122, l'eau-mère a été additionnée d'un volume égal d'une solution concentrée de chlorhydrate de pyridine, puis saturée de gaz chlorhydrique ; le mélange a été placé dans un exsiccateur en présence d'anhydride phosphorique, fréquemment renouvelé ; après un mois, des lamelles rouge-rubis, presque noires sous une épaisseur notable, sont apparues ; elles ont été essorées entre des feuilles de papier-filtre, pulvérisées (poudre rouge foncé), et débarrassées de l'acide chlorhydrique en excès par un long séjour dans le vide en présence de potasse caustique.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1989 : trouvé o/o : Ru : 17,85 ; Cl : 37,05 ; calculé pour $[\text{RuCl}^{\text{II}}]\text{H}^{\text{I}}(\text{C}^{\text{I}}\text{H}^{\text{I}}\text{N})^3, \text{H}_2\text{O}$: Ru : 17,76 ; Cl : 37,16 ; pour $[\text{RuCl}^{\text{II}}]\text{H}^{\text{I}}(\text{C}^{\text{I}}\text{H}^{\text{I}}\text{N})^3$: Ru : 18,34 ; Cl : 38,37 o/o.

Le produit perd de l'acide chlorhydrique à l'étuve ; sa solution concentrée est rouge foncé ; diluée, elle est brun foncé : par addition d'acide chlorhydrique, la coloration brune diminue et, à l'ébullition, fait place à une coloration rouge plus faible que la coloration primitive.

*Sels analogues aux ruthénium-III-hexachlorures
de potassium ou d'ammonium.*

L'isomorphisme des chlorosels alcalins de l'iridium et du rhodium a déjà été mis en évidence par Duffour (22).

L'iridium-III-hexachlorure de potassium cristallise avec 3 molécules d'eau (Claus (12) ; Delépine (15)), en cristaux quadratiques (Dufet (21)) noirs, vert olive ou jaunes suivant leurs dimensions ; à chaud, en présence d'acide chlorhydrique (Duffour (23)), ou de chlorure de potassium en excès (Delépine (15)), on l'obtient monohydraté en lamelles orthorhombiques quasi-quadratiques ($a : b : c = 1,0307 : 1 : 1,3028$) ; ces deux hydrates perdent leur eau à une tem-

pérature peu élevée. Le sel d'ammonium correspondant a été décrit avec $1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Claus (11), Carey Lea (5)); Joly (36) et Dufet (21) ont rectifié cette formule et montré que le sel cristallise avec une seule molécule d'eau; il est orthorhombique (Keferstein (38), Dufet (21)), avec des paramètres $a : b : c = 1,0109 : 1 : 1,3022$ (Duffour (22)) très voisins de ceux du sel de potassium monohydraté; M. Delépine (14) a observé que le monohydrate desséché reprend facilement sa molécule d'eau.

Le rhodium-III-hexachlorure de potassium cristallise aussi avec 3 molécules d'eau (Claus (9)), en cristaux quadratiques (Delépine (17)); Seubert et Kobbé (56), puis Leidié (40) décrivent le sel à $1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, rouge grenat, mais l'analyse de Seubert et Kobbé correspond aussi bien à $1 \text{H}_2\text{O}$ qu'à $1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; (Duffour (19)), sur la préparation même de Leidié, et M. Delépine (17) ont trouvé 1 molécule d'eau; le sel perd son eau à $100-120^\circ$, il cristallise en lamelles à contour hexagonal, orthorhombiques ($a : b : c = 1,0268 : 1 : 1,2946$). Le sel d'ammonium correspondant a été décrit avec $1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Claus (9), Leidié (39), Wilm (60), Guthier et Hüttlinger (31)); mais Claus lui-même a trouvé une teneur en rhodium qui s'accordait mieux avec $1 \text{H}_2\text{O}$ qu'avec $1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; il admettait l'effleurissement du sel analysé. Duffour (22), M. Delépine (17) ont adopté $1 \text{H}_2\text{O}$. Ce sel cristallise en aiguilles orthorhombiques brillantes, tout à fait semblables à celles des composés irideux et ruthéneux correspondants; Keferstein (38) le considérait comme isomorphe du sel irideux; d'après Dufet (21), cet isomorphisme est douteux, mais les paramètres de Duffour ($a : b : c = 1,0154 : 1 : 1,3124$) rapprochent beaucoup les deux sels. $\text{IrCl}_6\text{K}^3, \text{H}_2\text{O}$; $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)^3, \text{H}_2\text{O}$; $\text{RhCl}_6\text{K}^3, \text{H}_2\text{O}$; $\text{RhCl}_6(\text{NH}_4)^3, \text{H}_2\text{O}$ seraient donc isomorphes.

L'osmium-III-hexachlorure de potassium forme aussi de beaux cristaux rouges (Jacoby (35)); il cristallise avec $3\text{H}_2\text{O}$ et perdrait la moitié de son eau par efflorescence à l'air, le

reste entre 150° et 180° : l'efflorescence transforme les cristaux en poudre rouge clair.

L'analogie dans la composition et dans la forme cristalline est donc très étroite entre les chlorosels correspondants de l'iridium, du rhodium et du ruthénium ; le ruthénium-III-hexachlorure toutefois n'a donné que les monohydrates ; je n'ai pas obtenu les trihydrates, ce qui tient sûrement à l'emploi d'acide chlorhydrique en excès pour la préparation. Les hexachlorosels de rhodium et d'iridium se forment lorsque la solution contient plus de 3 molécules de chlorure de potassium ou d'ammonium par atome de métal noble ; cette condition n'est pas suffisante pour l'hexachlorosel du ruthénium, il faut en outre un excès d'acide chlorhydrique.

D'autres métal-III-hexachlorures de potassium ou d'ammonium ont été décrits. Le chrome-III-hexachlorure tripotassique de Frémy (26) ne serait, d'après Godefroy (29), qu'un mélange de chlorure de potassium et de sel aquo. Le molybdène-III-hexachlorure de potassium a été obtenu par Förster et Fricke (25) en lamelles hexagonales anhydres et celui d'ammonium, anhydre également, par les mêmes auteurs et par Carobbi (6).

Les chlorothallates s'écartent quelque peu du type précédent ; il se retrouve dans le sel de cæsium $\text{TiCl}^6\text{Rb}^3, \text{H}^2\text{O}$ (Wallace (58)), mais Malquori (41), étudiant le système $\text{Cl}^3\text{Ti} - \text{ClCs} - \text{H}^2\text{O}$ à 15° , y a mis en évidence la formation non seulement de $\text{TiCl}^6\text{Cs}^3, \text{H}^2\text{O}$, mais aussi de TiCl^6Cs^3 anhydre et de $\text{Ti}^2\text{Cl}^3\text{Cs}^3$. Le thallium-III-hexachlorure de potassium a été décrit par Neumann (46), Rammelsberg (50), R. J. Meyer (45) ; d'après Fock et Henriques (24), il ressemble beaucoup à l'indium-III-hexachlorure de potassium de R. E. Meyer (44) : même symétrie quadratique bipyramidale, même facies, angles et paramètres très voisins. La comparaison entre ces deux sels montre combien est délicate la détermination de l'eau dans les cristaux et quel guide précieux constitue la recherche de l'isomor-

phisme; le premier cristallise avec deux molécules d'eau qu'il perd à froid dans un exsiccateur ou à 50-60°; au second R. J. Meyer attribuait $1\frac{1}{2}$ H₂O et Fock a confirmé ces degrés d'hydratation d'après les quantités d'eau dégagée, les teneurs en chlore et en métal; les deux sels forment cependant des cristaux mixtes quadratiques dont l'hydratation paraît être aussi $1\frac{1}{2}$ H₂O; pour sauvegarder la notion d'isomorphisme, Fock admit que le sel d'indium est isomorphe avec un sel de thallium à $1\frac{1}{2}$ H₂O, hydrate qu'on n'isole pas, même par cristallisation à 75°. Cette syncrystallisation de combinaisons qui diffèrent légèrement par leur hydratation fut acceptée par Wyruboff (62); mais en vérité l'anomalie n'existe pas. Wallace (58) a montré que l'indium-III-hexachlorure de potassium cristallise avec deux molécules d'eau dont les dernières fractions restent encore fixées à 150°; les dosages de chlore et d'indium des premiers chercheurs comportaient quelques erreurs qui avaient fait illusion sur la formule exacte. Le thallium-III-hexachlorure d'ammonium a été obtenu par Neumann (46), R. J. Meyer (45) en lamelles blanc d'argent: comme le sel de potassium il possède deux molécules d'eau et une symétrie quadratique (Rammelsberg (50)).

Ruthénium-III-hexachlorure de sodium $\text{RuCl}_6\text{Na}^3, 12\text{H}_2\text{O}$

6 g. de chlorure brut à 37 o/o de ruthénium ont été réduits dans les conditions habituelles; la solution concentrée a été additionnée de 4 g. de chlorure de sodium pur (un peu plus de trois molécules par atome de ruthénium), aucun cristal ne s'est formé; par évaporation au bain-marie je n'ai obtenu que des cristaux de chlorure de sodium; le résidu à deux reprises a été dissous dans 20 cm³ d'eau et 5 cm³ d'alcool à 96°, évaporé à sec; finalement j'ai dissous le tout dans 12 cm³ d'eau froide, filtré, abandonné à la cristallisation

lente. J'ai obtenu ainsi des rhomboèdres ou des octaèdres rouge foncé ayant jusqu'à 1 centimètre de largeur.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, s'effleurissent à la température de la main, fondent dans leur eau de cristallisation, qu'ils perdent complètement à 130°.

Analyse :

Subst. pulvérisée et séchée à l'air à 150° : 0 g. 3100; trouvé 0/0 : perte dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique en 48 heures : 30,4; perte ultérieure à 130° : 5,5; Ru : 16,98; Cl vol. : 17,70; ClNa : 29,30; calculé pour $\text{RuCl}_6\text{Na}^3, 12\text{H}_2\text{O}$: Ru : 16,96; Cl. vol : 17,75; ClNa : 29,25 : $10\text{H}_2\text{O}$: 30,02; $12\text{H}_2\text{O}$: 36,03 0/0.

Sels analogues au ruthénium-III-hexachlorure de sodium.

Le nombre des chlorosels sodiques connus est assez restreint en raison des difficultés que présente leur préparation.

Hinrichsen et Sachsels (33) ont montré qu'on ne saurait obtenir de chloroferrate de sodium.

Le rhodium-III-hexachlorure de sodium a été décrit par Claus (9), Gutbier et Hüttlinger (31) avec $12\text{H}_2\text{O}$; après Berzélius (3), Leidié (39,40) lui attribua $9\text{H}_2\text{O}$; M. Delépine et Boussi (16) ont démontré que le sel cristallise bien avec $12\text{H}_2\text{O}$ et ce point a été confirmé par Gire (28). Les cristaux sont des octaèdres (Collet-Descotils (13)) ou des rhomboèdres (Wollaston (61)).

Entre l'iridium-III-hexachlorure de sodium de Claus (22) et le sel précédent, il y a une similitude parfaite. M. Delépine et Boussi ont établi leur isomorphisme. Le sel irideux forme d'énormes cristaux noirs s'effleurissant à l'air; 10 molécules d'eau sont éliminées au-dessus de l'acide sulfurique, les deux dernières à 100°; en 24 heures le sel sec reprend 10 molécules d'eau. Les cristaux sont des rhomboèdres (Marignac 42, 43), rhomboèdres primitifs ou octaèdres parfaits formés à partir des rhomboèdres avec des faces a^4

passant juste par les angles e (Delépine (15)). Karmrodt et Uhrlaub (37) ont décrit des octaèdres monocliniques ayant une composition un peu différente, mais la teneur en eau et les angles indiqués ne les différencient pas des rhomboèdres précédents.

Il faut remarquer que le ruthénium, le rhodium et l'iridium fournissent au lieu d'un aquopentachlorosel sodique un hexachlorosel, cristallisant avec 12 molécules d'eau; tandis que la recristallisation de leurs hexachlorosels potassiques donne en premier lieu des aquopentachlorures, celle des hexachlorosels sodiques conduit toujours au sel primitif; ceci doit tout simplement correspondre au fait que le sel sodique de la série aquo est trop soluble pour être isolé, ce qui est fréquent pour beaucoup de sels sodiques complexes; dans tous les cas, les hexachlorures sont moins solubles que les aquopentachlorures; le ruthénium-III-hexachlorure de sodium en solution perd du chlorure alcalin comme le sel potassique; s'il ne pouvait exister d'aquopentachlorosel sodique, il faudrait admettre qu'en solution le sodium intervient dans la stabilité de l'anion complexe, que les cations restent liés à l'anion. Comme les sels de lithium présentent le même phénomène que les sels de sodium et que la cristallisation, pour les uns comme pour les autres, se fait en solution très concentrée, on peut aussi supposer que les cations Na, Li très déshydratants empêchent l'hydratation de l'anion. Le sel ruthéneux ressemble à s'y méprendre au sel rhodieux; la couleur est sensiblement la même, le faciès cristallin est identique; ils s'effleurissent à l'air de la même façon, le chlororuthénite moins vite que le chlororhodite (le sel ruthéneux a été préparé avec du ruthénium séparé par l'intermédiaire de son tétr oxyde volatil et par cela même, rigoureusement exempt de rhodium). L'acide chlorhydrique empêche la cristallisation de l'un et de l'autre; il faut de fortes quantités d'acide pour dissocier le chlororhodite en chlorure de sodium qui cristallise et chlorure de rhodium qui reste en

solution à l'état de combinaison acide; une petite quantité d'acide chlorhydrique suffit pour dissocier le chlororuthénite de sodium.

Plus singulière est l'analogie avec le chlorothallate $\text{TiCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ de Pratt (49) décrit comme sel incolore, efflorescent, sans autre indication permettant la comparaison.

..

L'analogie dans la série des hexachlorosels n'est donc nette que pour la triade : ruthénium, rhodium, et iridium; elle s'étend au thallium pour le sel sodique et peut-être à l'osmium pour le sel potassique. Pour les hexachlorosels potassiques et ammoniques s'observe une tendance très marquée à se transformer, en solution aqueuse, en aquopentachlorosel.

RUTHÉNIUM-III-AQUOPENTACHLORURE.

Les ruthénium-III-aquopentachlorures de potassium, ammonium, rubidium, cæsium ont été décrits par Howe (34). Je n'ai pas jugé utile de préparer d'autres représentants de la série, mais j'ai essayé de préciser l'analogie du chlorosel de potassium avec divers sels de formule semblable.

Le fer-III-aquopentachlorure de potassium $\text{FeCl}_5\text{K}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu par Fritzsche (27), Hensgen (32), Neumann (46), Walden (57). Werner (59) lui attribua la formule $[\text{Fe}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{K}^2$. Hinrichsen et Sachsels (33) ont étudié le système $\text{Cl}^3\text{Fe} - \text{ClK} - \text{H}_2\text{O}$ et constaté, comme Fritzsche et Neumann, que le chlorosel ne se forme qu'en présence d'un excès de chlorure ferrique; en solution il se dissocie en ses 2 chlorures simples à une température voisine de 22° ; dans ce système, le fer-III-hexachlorure n'apparaît pas.

Le fer-III-aquopentachlorure de potassium se forme même dans la nature, soit seul (*Erythrosidérile*), soit en cristaux

mixtes avec le sel d'ammonium (*Krémersite*). Scacchi (55) a fait les déterminations cristallographiques sur des cristaux naturels d'origine volcanique ; l'espèce est orthorhombique bipyramidale : $a : b : c = 0,6911 : 1 : 0,7178$, avec l'apparence de l'octaèdre régulier. Le sel forme des cristaux rouge foncé de la couleur du ferricyanure de potassium ; d'après les auteurs précédents, la molécule d'eau du sel n'est pas enlevée par séjour au-dessus de l'acide sulfurique à la température ordinaire.

J'ai préparé ce chlorosel et constaté qu'il perd facilement son eau de cristallisation à 100° en donnant un produit jaune, qui reprend facilement cette eau à l'air humide, avec réapparition de la couleur rouge.

Si l'on maintient le sel dans une enceinte close en présence d'eau, à la température de 10° , il fixe une quantité considérable d'eau, plus rapidement et plus abondamment que du chlorure de calcium $\text{Cl}^2[\text{Ca}(\text{OH}^2)^6]$ placé dans les mêmes conditions ; d'ailleurs, par hydratation, le chlorosel primitif est bientôt décomposé, et l'on voit apparaître dans le produit en déliquescence des cristaux blancs de chlorure de potassium ; l'hygroscopicité doit alors être rapportée au chlorure ferrique.

Le sel d'aluminium correspondant est mal connu (Neumann (46)) ; les chloroaluminates ont été obtenus surtout par voie sèche avec la formule AlCl^4Me (spinelles chlorés) ou AlCl^6Me^3 (cryolithes chlorées) (Ste-Claire Deville (18), Baud (1)).

Le sel de chrome $[\text{Cr}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{K}^2$ a été préparé par Godefroy (29). C'est un sel rouge violacé que l'eau dissocie en donnant une solution verte, de l'oxychlorure de chrome et de l'acide chlorhydrique ; la décomposition, d'après Godefroy, cesse quand la solution renferme 32,5 o/o d'acide chlorhydrique libre. Les chrome-III-chlorures ne se forment pas par addition d'un chlorure alcalin à la solution du trichlorure hydraté (Frémy (26)) ; il faut éliminer au préalable

l'eau de l'ion complexe $[\text{Cr}(\text{OH}^2)^6]^\equiv$ pour combiner le chlorure alcalin ; un excès de chlorure chromique et d'acide chlorhydrique est nécessaire.

Le sel de manganèse a été décrit anhydre par Neumann (46) ; d'après Rice (54), il est monohydraté, $[\text{Mn}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{K}^2$ et forme des cristaux rubis qui, au-dessus de 100° , perdent de l'eau et du chlore et paraissent isomorphes avec le sel de fer-III.

Dans la série de l'indium, le sel d'ammonium seul a été décrit : $[\text{In}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5](\text{NH}^4)^2$ (Meyer (45)) ; il est orthorhombique bipyramidal et ressemble singulièrement au fer-III-aquopentachlorure de potassium, car, des mesures de Wallace (58), en modifiant le choix des axes, on peut déduire les paramètres $a : b : c = 0,6899 : 1 : 0,7140$, très voisins de ceux du sel de fer.

Dans la série du thallium, seuls les sels de rubidium et de cæsium correspondent à la formule $[\text{Tl}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{Me}^2$ (Pratt (49)) ; mais, d'après Malquori (41), dans le système $\text{Cl}^3\text{Tl} - \text{ClCs} - \text{H}^2\text{O}$ à 15° , c'est le sel $[\text{Tl}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{Cs}^2, \text{H}^2\text{O}$ qui se forme. Le sel de potassium est monoclinique et a pour composition $\text{TlCl}^5\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ (Rammelsberg (52)) ; cette formule doit être rapprochée de celle de l'hexachlorure ; l'indice de coordination paraît être huit pour ces 2 sels dont les formules deviennent alors $[\text{Tl}(\text{OH}^2)^3\text{Cl}^5]\text{K}^2$ et $[\text{Tl}(\text{OH}^2)^2\text{Cl}^6]\text{K}^3$.

Le molybdène-III-aquopentachlorure de potassium a été obtenu pour la première fois par Chilesotti (8). Förster et Fricke (25) ont étudié les sels de potassium, ammonium, rubidium et cæsium. Carobbi (6) a décrit celui d'ammonium comme un sel rouge dichroïque, orthorhombique ($a : b : c = 0,6862 : 1 : 0,7166$) ; les cristaux du sel de potassium n'étaient pas mesurables, mais ils avaient le même facies que celui du sel d'ammonium. Carobbi a pu obtenir des cristaux mixtes des sels ammoniques et potassiques de molybdène-III et de fer-III.

Plus voisins encore du sel de ruthénium paraissent être

les aquochlorosels de rhodium et d'iridium ; même aspect, les trois sels se présentent en croûtes au fond des cristallisoirs ; chauffés en tube fermé ils décrépitent en perdant de l'eau.

Le sel de rhodium a été décrit par Berzélius (4). Claus (9), Seubert et Kobbé (56), Gutbier et Hüttlinger (31) lui ont attribué la composition $\text{RhCl}^5\text{K}^2, 11\text{H}_2\text{O}$. Leidié (39) a prétendu que le sel était anhydre. M. Delépine (17) a confirmé l'existence d'une molécule d'eau qui ne part que vers 250° , en même temps qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique : le sel déshydraté reprend presque toute son eau en 24 heures. Cette observation, jointe à d'autres, montre que dans un pareil sel l'eau est bien dissimulée ; la formule est $[\text{Rh}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{K}^2$ et non $\text{RhCl}^5\text{K}^2, \text{OH}^2$. Le sel aquo cristallise en prismes orthorhombiques aplatis suivant p ; les paramètres $a : b : c = 0,7604 : 1 : 0,6993$ (Dufet (20)) s'écartent un peu de ceux des combinaisons du fer, du molybdène, de l'indium.

Alors que les iridium-III-hexachlorures sont connus depuis longtemps, les iridium-III-aquopentachlorures n'ont été mis en évidence qu'en 1908, par M. Delépine (14). Le sel de potassium ne perd pas sa molécule d'eau à 140° ; comme le sel de ruthénium, il est soluble dans 10 fois son poids d'eau à la température ordinaire.

L'étude des chloroosmites est à peine ébauchée ; celui de potassium a été cité plus haut ; celui d'ammonium, de couleur pourpre a été décrit par Berzélius (2) ; Claus (11) l'a formulé $\text{OsCl}^5(\text{NH}^4)^2, 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, qui en fait un sel analogue à ceux de Briggs et Remy pour le ruthénium, mais de nouvelles recherches sont nécessaires pour confirmer cette hydratation.

Le ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium est susceptible de syncrystalliser avec le fer-III ou le rhodium-III-aquopentachlorures de potassium.

Syncrystallisation du ruthénium-III-aquopentachlorure avec le fer-III-aquopentachlorure de potassium.

Ces 2 sels forment des cristaux très semblables qui diffèrent seulement par le développement de quelques faces. Leur syncrystallisation est assez difficile à réaliser, puisque la cristallisation du second nécessite un gros excès de chlorure ferrique, alors que le premier se forme dans une solution qui contient les 2 chlorures constituants en quantité théorique. Dans une solution de chlorure de fer-III et de chlorure de potassium qui ne donnait par évaporation lente que des

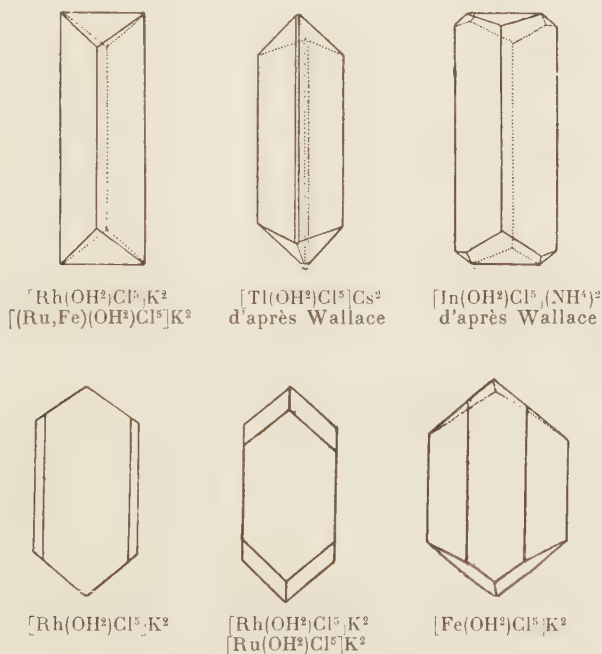


Fig. 1. — Facies de quelques aquopentachlorosels.

octaèdres rouges de chloroferrate, j'ai ajouté une solution saturée de ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium.

Les petits cristaux obtenus avaient l'aspect habituel du ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium, mais étaient un peu plus jaunes. Bien essorés et lavés avec de l'eau saturée de chlorure de potassium, puis avec de l'alcool et de l'éther, ces cristaux ont révélé la présence du fer comme métal constituant; l'ammoniaque qui ne précipite pas le ruthénium-III-aquopentachlorure a donné avec les cristaux mixtes un abondant précipité noir d'hydroxyde ferrique ayant entraîné du ruthénium. Par addition de ferrocyanure de potassium, la solution chlorhydrique de l'hydroxyde a pris une couleur intense de bleu de Prusse, qui ne se forme pas avec le ruthénium. Tous les cristaux qui se sont déposés dans la solution primitive avaient la forme du ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium; l'évaporation à sec n'a pas donné de cristal distinct de fer-III-aquopentachlorure de potassium; les deux sels sont donc susceptibles de syncristalliser au moins dans de larges limites.

Syncristallisation du ruthénium-III-aquopentachlorure avec le rhodium-III-aquopentachlorure de potassium.

0 g. 30 de sel de ruthénium et 0 g. 30 de sel de rhodium ont été dissous à froid dans 6 cm³ d'eau acidifiée avec une goutte d'acide chlorhydrique concentré. La solution abandonnée à la cristallisation lente n'a donné qu'une seule sorte de cristaux ayant tous l'aspect du sel de ruthénium pur et une coloration intermédiaire entre les colorations, rouge groseille et rouge vineux, des deux chlorosels constituants.

Analyse des cristaux récoltés en premier lieu :

Subst. 0 g. 1217 : perte à 105°, néant; Ru + Rh : 27,77 o/o; Cl vol. : 27,94; ClK : 38,95 o/o; calc. pour $[\text{Ru}^{1/2}\text{Rh}^{1/2}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{K}^2$: Ru + Rh : 27,49; Cl vol. : 28,20; ClK : 39,70 o/o.

Le mélange des deux métaux provenant de la réduction a été chauffé à 750° dans un vif courant d'oxygène; du peroxyde

a été volatilisé, le métal résiduel, réduit dans l'hydrogène, avait perdu le $1/8^e$ de son poids. Dans ces conditions le ruthénium devrait être rapidement transformé en peroxyde volatil; le métal non volatilisable par l'oxygène retenait encore une proportion importante de ruthénium, mise en évidence par fusion avec de la potasse et du nitrate de potassium; cette méthode ne permet pas non plus une séparation parfaite des deux métaux nobles. Lorsque deux métaux de la famille du platine ont été obtenus par réduction à chaud de cristaux mixtes, ils ne se comportent plus vis-à-vis des réactifs chimiques comme un simple mélange; celui qui n'est pas attaqué retient une forte proportion du métal attaqué et celui qui est attaqué entraîne une proportion notable de métal inattaquable; Guérault (30) a observé ce fait pour les mélanges d'iridium et de platine qui deviennent pratiquement inséparables par l'eau régale lorsqu'ils ont été obtenus à partir de cristaux mixtes de chloroiridate et chloroplatinate d'ammoniaque.

En résumé huit métaux appartenant à différents groupes sont susceptibles de donner comme le ruthénium un sel de formule MCl^5Me^2, H^2O . La similitude des compositions chimiques, l'analogie des formes cristallines et la possibilité de syncristalliser au moins dans de larges limites ayant été démontrée pour les sels des couples Fe-Mn, Fe-Mo, Fe-In, Ir-Rh, Ru-Rh, Ru-Fe, il s'ensuit que la même constitution chimique doit être attribuée à tous. Dans le cristal, la molécule d'eau du fer-III-aquopentachlorure, qui est assez mobile pour qu'on la considère comme de l'eau de cristallisation, joue le même rôle que l'eau de constitution du rhodium-III-aquopentachlorure, laquelle s'élimine à 250^0 ; il semble donc superflu en général de distinguer l'eau de cristallisation de l'eau de constitution, la première n'est que de l'eau de constitution particulièrement labile; d'autres exemples du même fait seront cités au cours de ce travail. Certes, ces chlorosels en solution aqueuse ont des

conditions de stabilité fort différentes, mais il semble bien que leur hydrolyse suive le même cours que celle du composé ruthéneux.

RUTHÉNIUM-III-DIAQUOTÉTACHLORURE

- Le fer-III, qui représente un homologue inférieur du ruthénium, donne un certain nombre de chlorosels (53) tels que $[\text{FeCl}^4]\text{H}, \text{NH}^2\text{CH}^3$, où la tétracoordination de l'atome central n'est pas douteuse; cette variabilité de l'indice de coordination paraît liée au caractère imparfait des complexes ferriques. Les complexes du ruthénium, étant moins imparfaits, offrent-ils aussi des types tétracoordonnés? Les acides tétrachlororuthéneux pouvaient de prime abord être considérés comme ayant l'indice de coordination 4. J'ai poursuivi longtemps la recherche de combinaisons de ce genre: j'ai utilisé des chlorhydrates d'amines formant des tétrachloroferrates, des chlorhydrates d'alcaloïdes dont les tétrachloraurates sont peu solubles (caféine, quinoléine), des chlorures de cations complexes trivalents $[\text{Rh en}^3]^{\equiv}$, $[\text{Co en}^3]^{\equiv}$, $[\text{Co}(\text{NH}^3)^6]^{\equiv}$, ou monovalents $[\text{Co en}^2\text{Cl}^2]^{-}$ et de gros poids moléculaire $[\text{Rh py}^4\text{Cl}^2]^{-}$. Je n'ai pas trouvé les conditions de formation de tétrachlororuthénites; je ne décrirai pas les sels obtenus qui correspondent pour la plupart à des aquopentachlorures ou à des chlorosels condensés.

Par contre le sel de monométhylammonium appartient à un type nouveau; ce n'est pas un ruthénium-III-tétrachlorure, mais un ruthénium-III-diaquotétrachlorure.

Ruthénium-III-diaquotétrachlorure de monométhylammonium $[\text{Ru}(\text{OH}^2)^2\text{Cl}^4](\text{H}, \text{NH}^2\text{CH}^3)$.

2 g. de chlorure brut à 37 o/o de ruthénium ont été transformés en acide rouge, selon la technique indiquée précédemment, dissous dans 5 cm³ d'eau et additionnés de o g. 50

de chlorhydrate de monométhylamine dissous en 5 cm³ d'eau : j'ai obtenu immédiatement un précipité de cristaux rouges qui a été lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1660 : Ru : 32,39; Cl : 46,10; subst. 0 g. 1225 : N : 4,60 0/0; calculé pour $\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{ClH}, \text{NH}^2\text{CH}^3, 2\text{H}^2\text{O}$: Ru : 32,65; Cl : 45,52; N : 4,49; 0 g. 1064 ont perdu seulement 1 mg. en 1 heure à 130° et 2 mg. en 1 heure à 150°; l'eau est donc solidement fixée dans ce sel qui doit être formulé $[\text{Ru}(\text{OH}^2)^2\text{Cl}^4](\text{H NH}^2\text{CH}^3)$ et non pas $[\text{RuCl}^4](\text{H.NH}^2\text{CH}^3), 2\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel est très soluble dans l'eau; sa solution concentrée est rouge et devient brune par dilution; par addition d'acide chlorhydrique, puis ébullition, la coloration baisse et passe au rose pâle.

J'ai essayé de préparer de la même façon le sel correspondant au chlorure vert, considéré comme isomère du chlorure rouge; j'ai obtenu un chlorosel en aiguilles vertes, beaucoup plus soluble que le chlorosel rouge; il n'a pu être isolé que par une forte concentration et n'était pas homogène; les résultats analytiques ne correspondaient pas à une formule simple.

CHAPITRE III

BIBLIOGRAPHIE

1. E. BAUD. *C. R.*, 133 (1901), 869 ; *Ann. Chim. Phys.* [8], 1 (1904), 8.
2. J. J. BERZÉLIUS. *Ann. Chim. Phys.* [2], 40 (1829), 257.
3. J. J. BERZÉLIUS. *Ann. Physik*, 13 (1828), 435.
4. J. J. BERZÉLIUS. *Traité Chimie minérale, végétale et animale*, 5^e édit. ; 2^e édit. fr. trad. Hæfer et Esslinger (1847), IV, 299.
5. M. CAREY LEA. *Sillim. am. Journ. Sc.* [2], 38, 89.
6. G. CAROBBI. *Gazz. chim. ital.*, 58 (1928), 35.
7. R. CHARONNAT. *C. R.*, 181 (1925), 866.
8. A. CHILESOTTI. *Gazz. chim. ital.*, 33, II (1903), 349.
9. C. CLAUS. *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*. Dorpat (1854).
10. C. CLAUS. *Bull. Acad. Sc. St-Pétersbourg*, 6 (1863), 157.
11. C. CLAUS. *J. prakt. Chem.* [1], 39 (1846), 88.
12. C. CLAUS. *J. prakt. Chem.* [1], 42 (1847), 348.
13. H. V. COLLET-DESCOTILS. *Journal des Mines*, 18 (1805), 185.
14. M. DELÉPINE. *C. R.*, 146 (1908), 1267 ; 147 (1908), 198 ; *Bull. Soc. Chim.* [4], 3 (1908), 900.
15. M. DELÉPINE. *Ann. Chim. Phys.* [9], 7 (1917), 277.
16. M. DELÉPINE et P. BOUSSI. *Bull. Soc. chim.* [4], 23 (1918), 278.
17. M. DELÉPINE. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 36 (1927), 108.
18. H. STE-CLAIRE DEVILLE. *C. R.*, 43 (1856), 971 ; *Ann. Chim. Phys.* [3], 43 (1855), 5.
19. H. DUFET. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 11 (1888), 215.
20. H. DUFET. *Ann. Chim. Phys.* [6], 17 (1889), 272.
21. H. DUFET. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 13 (1890), 206.
22. A. DUFFOUR. *C. R.*, 155 (1912), 222.
23. A. DUFFOUR. *Ann. Chim. Phys.* [8], 30 (1913), 186.
24. A. FOCK et HENRIQUES. *Z. Krist.*, 6 (1881), 171.
25. F. FÖRSTER et E. FRICKE. *Z. angew. Chem.*, 36 (1923), 458.
26. E. FRÉMY. *Ann. Chim. Phys.* [3], 12 (1844), 361.
27. J. FRITZSCHE. *J. prakt. Chem.* [1], 18 (1839), 479.

28. G. GIRE. *Ann. Chim.* [10], 4 (1925), 382.
29. L. GODEFROY. *C. R.*, 99 (1884), 141 ; *Bull. Soc. Chim.* [2], 40 (1883), 167 et 42 (1884), 194.
30. M. GUÉROULT. *Contribution à l'étude analytique de quelques métaux de la famille du platine*, thèse Doctorat Pharmacie Paris (1929).
31. A. GUTBIER et A. HÜTTLINGER. *Ber.*, 41 (1908), 210.
32. C. HENSGEN. *Ber.*, 11 (1878), 1778.
33. F. W. HINRICHSSEN et E. SACHSEL. *Z. phys. Chem.*, 50 (1904), 82.
34. J. L. HOWE. *J. am. chem. Soc.*, 23 (1901), 775 et 26 (1904), 543.
35. JACOBY, d'après CLAUS. *B. Acad. St-Petersbourg*, 6 (1863), 154.
36. A. JOLY. *C. R.*, 110 (1890), 1131.
37. C. KARMRODT et E. UHRLAUB. *Ann.*, 81 (1852), 120.
38. W. KEFERSTEIN. *Ann. Physik*, 99 (1856), 280.
39. E. LEIDIÉ. *C. R.*, 106 (1888), 1076 ; *Ann. Chim. Phys.* [6], 17 (1889), 257.
40. E. LEIDIÉ. *C. R.*, 111 (1890), 106.
41. G. MALQUORI. *Gazz. chim. ital.*, 56 (1926), 37.
42. CH. DE MARIGNAC. *Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques*, Genève (1855). *Jahresb.* (1855), 16, 433.
43. CH. DE MARIGNAC et LASAULX. *Jahresber. Minéral.* (1875), 18, d'après HOFFMANN. *Lexikon der anorganischen Verbindungen*, II, 1235.
44. R. E. MEYER. *Ann.*, 150 (1869), 137.
45. R. J. MEYER. *Z. anorg. Chem.*, 24 (1900), 321.
46. G. NEUMANN. *Ber.*, 18 (1885), 2890.
47. G. NEUMANN. *Ann.*, 244 (1888), 334.
48. G. NEUMANN. *Monats.*, 15 (1894), 492.
49. J. H. PRATT. *Sillim. am. Journ. Sc.* [3], 49, 401 ; *Zeit. anorg. Ch.*, 9 (1895), 27.
50. C. RAMMELSBERG. *Ber.*, 3 (1870), 360.
51. C. RAMMELSBERG. *Ann. Physik* [1], 146 (1872), 592.
52. C. RAMMELSBERG. *Ann. Physik* [2], 16 (1882), 709.
53. H. REMY. *Ber.*, 58 (1925), 1565.
54. C. E. RICE. *J. chem. Soc.*, 73 (1898), 258.
55. A. SCACCHI. *Contribuzioni mineralogiche per servire a la descrizione dell' incendio vesuviano del mese di april 1872*, *A. R. Acad. Sc. Napoli*, 6 (1873).

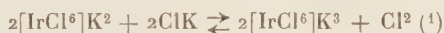
- 56. K. SEUBERT et K. KOBÉ. *Ber.*, 23 (1890), 2556.
 - 57. P. T. WALDEN. *Z. anorg. Chem.*, 7 (1894), 331.
 - 58. R. C. WALLACE. *Z. Kryst.*, 49 (1911), 417.
 - 59. A. WERNER. *Z. anorg. Chem.*, 3 (1893), 267.
 - 60. TH. WILM. *Ber.*, 16 (1883), 3033.
 - 61. W. H. WOLLASTON. *Philos. Trans.* (1904), 419.
 - 62. G. WYROUBOFF. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 23 (1900), 65.
-

CHAPITRE IV

PYROLYSE DES CHLOROSELS DU RUTHÉNIUM

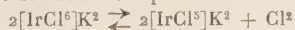
Le ruthénium, l'osmium ou l'iridium, mélangés au chlorure de sodium fixent le chlore vers 500° et forment le chlorosel correspondant au quatrième degré de valence (v. p. 36). Mais, si l'on dépasse cette température, le courant régulier de chlore fait place à un dégagement très vif; l'halogène d'abord fixé sur le métal s'échappe en partie; ce fait est connu depuis longtemps.

Gire (3) étudiant la décomposition thermique de quelques chlorosels de la mine de platine, a montré que la transformation de l'iridium-IV-hexachlorure de potassium en iridium-III-hexachlorure correspondait à l'équilibre :



La décomposition du chloroiridate commence un peu avant 500° (tension du chlore : 3 mm. 8 à 480°, 760 mm. à 737°); tout le chlore dégagé dans la décomposition est réabsorbé lorsqu'on refroidit lentement le système. Aoyama (1) a examiné cette décomposition dans le cas du ruthénium-IV-hexachlorure de potassium. Chauffé à 540-560° dans un courant d'acide chlorhydrique, ce sel perd du chlore et laisse un résidu soluble dans l'eau qui correspond à RuCl^5K^2 . Howe et Haynes (7), qui ont fait la même expé-

(1) Il n'est pas démontré que le chlorure de potassium participe à la réaction et l'équilibre se réduit peut-être à :



rience ont noté que la décomposition, très faible à 500°, était rapide à 520° (perte trouvée : 9,53 ; calculée pour un atome de chlore : 9,45 o/o).

Ce nouveau chlorosel a la même composition que le ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium déshydraté préparé dès 1904 par Howe (5) ; le sel aquo perd sa molécule d'eau vers 225° (perte 1 o/o en 16 jours à 180°, poids constant à 225° ; perte trouvée 4,77 ; théorique 4,80 o/o).

Aoyama appelait γ le composé RuCl^5K^2 provenant du ruthénium-IV-hexachlorure de potassium, β celui provenant de la déshydratation du sel de Howe, et α l'isomère qui devait correspondre au « chlororuthénite » brun. Gutbier et Niemann (4) ont démontré l'identité des composés β et γ , ce que Howe et Haynes (7) ont confirmé. Les propriétés respectives de ces divers sels peuvent être résumées d'après ces auteurs, dans le tableau suivant :

Réactif	$\left[\text{Ru} \begin{smallmatrix} (\text{OH}^2) \\ \text{Cl}^5 \end{smallmatrix} \right] \text{K}^2 \xrightarrow{-\text{H}^2\text{O}} \underset{\beta}{\text{RuCl}^5\text{K}^2} \xleftarrow{\gamma} \underset{\gamma}{[\text{RuCl}^6]\text{K}^2}$		
Eau. . . .	Dissolution facile coloration rose pâle.	Dissolution facile coloration jau- ne faiblement fluorescente.	Dissolution rapide co- loration jaune-rou- ge, hydro- lyserapide.
Chlore . .	Noircit : précipité noir en solution concentrée.	Noircit légè- rement à la lon- gue.	Sans change- ment.
Soude. . .	Précipité noir par ébullition.	Solution bleue, devenant vert pâle ; précipité vert sale par ébullition.	Précipité vert sale.
Hydrogène sulfuré .	Décoloration, puis noircissement et précipité noir.	Coloration verte, à la longue bleu foncé, per- sistant quel- ques jours, puis précipité noir.	Décoloration puis préci- pité brun- pourpre.

Le sel α se distingue immédiatement par la faible solubilité dans l'eau et l'absence de réaction avec le chlore.

Les sels β et γ dissous dans l'acide chlorhydrique dilué donnent par cristallisation des cristaux du sel aquo. Dans leur solution aqueuse, la transformation du sel anhydre en sel aquo n'est pas instantanée : il faut plusieurs heures pour voir apparaître la coloration rouge de la solution du sel aquo, et pour voir disparaître la propriété de virer au bleu sous l'influence de la soude.

Pour Howe (5) les chlorosels RuCl^5K^2 obtenus par déshydratation ou déchloruration ne peuvent être regardés comme des sels définis, avec un nombre de coordination 5 ; ils n'ont pas été obtenus sous forme cristalline ; ils sont de même nature que SO^4K^2 et $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$ dans l'alun déshydraté.

..

J'ai repris l'étude du ruthénium-III-pentachlorure dans le but de préciser les résultats précédents et de chercher dans l'examen de ses propriétés des indications sur sa véritable nature.

La préparation la plus simple du ruthénium-III-pentachlorure de potassium est celle de Howe ; la difficulté d'obtenir bien pur le ruthénium-IV-hexachlorure de potassium écarte cette substance comme matière première de la préparation ; j'ai essayé de la remplacer par d'autres sels bien définis du ruthénium tétravalent : le ruthénium-IV-hydroxopentachlorure et le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium.

*Pyrolyse en atmosphère chlorhydrique
du ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium.*

La substance était placée dans une petite nacelle et celle-ci dans un tube de verre Pyrex au centre d'un four à résistance électrique où la température était mesurée par une pince

thermoélectrique (placée à l'extérieur du tube, des expériences préliminaires ayant permis de déterminer l'écart entre la température dans la nacelle et la température à l'extérieur du tube). Le tube était traversé par un courant de gaz chlorhydrique bien sec et, une fois l'air chassé, la température était élevée progressivement.

Le ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium, desséché à 130°, a cédé ainsi vers 300° de la vapeur d'eau, puis vers 500° du chlore dont le dégagement, contrôlé par une solution d'iodure de potassium, devenait abondant vers 600°; 0 g. 9800 de substance ont perdu en 2 heures à 350° : 2,32 o/o; la température étant portée à 500° et maintenue 3/4 d'heure, la perte totale a été 6,56 o/o (perte pour 1 molécule d'eau : 4,54 o/o). La substance résiduelle, noire à chaud, rouge-brun à la température ordinaire, avait une composition voisine de $\text{Ru}^2\text{OCl}^3\text{K}^4$:

(Trouvé : Ru : 29,1; Cl vol. : 26,8; ClK : 42,7; calculé : Ru : 29,3; Cl vol. : 25,5, ClK : 42,9 o/o; perte 7,70 o/o du sel primitif).

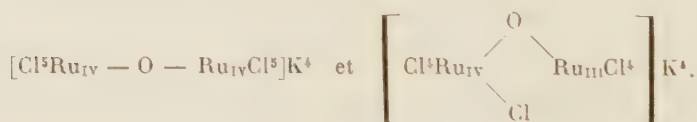
Dans une autre expérience, 0 g. 1278 chauffés 3 h. 1/2 à 520° ont laissé un résidu de composition :

Ru : 29,0; Cl vol. : 28,2; ClK : 42,6; perte trouvée 6,1 o/o.

Dans aucune expérience, je n'ai pu parvenir à un résidu de composition bien définie. La pyrolyse n'est pas limitée à la réaction :



il paraît se faire transitoirement les combinaisons :



*Pyrolyse en atmosphère chlorhydrique
du ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium.*

Le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium, desséché à 130° a été traité dans les mêmes conditions; à partir de 500°, un léger sublimé blanchâtre est apparu dans la partie froide du tube, et le dégagement de chlore a commencé; ce dégagement est devenu rapide à 700°. Le produit a perdu sa couleur rouge primitive; le résidu était brun et absorbait lentement l'humidité de l'air.

0 g. 1628 chauffés 1/2 heure à 600° ont perdu 8,48 o/o (sur résidu : analyse n° 1).

0 g. 1385 ont perdu 4,7 o/o en 3 heures à 500° et 10,9 o/o après 2 h. 1/2 à 550° (perte calculée pour NO : 7,7); le produit restant était encore un peu nitrosé, car, réduit dans l'hydrogène, il laissait apparaître un sublimé de chlorure d'ammonium; par contre la perte en chlore était assez avancée (chlore total : Ru = 4,3), (sur résidu : analyse n° 2).

1 g. 8966 portés 1 heure à 700° ont perdu 12,7 o/o; (sur résidu : analyse n° 3).

Analyse des résidus après chauffage.

	Ru	Cl vol.	ClK
	—	—	—
1)	29,1	26,1	42,8
2)	29,7	24,1	43,2
3)	29,3	23,4	44,4
Calculé pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$.	26,3	27,4	38,5
$[\text{RuCl}^5]\text{K}^2$. .	28,47	29,85	41,77
$\text{Ru}^2(\text{NO})\text{Cl}^6\text{K}^4$.	28,7	25,0	42,1

Le produit chauffé à 700° s'est dissous presque entièrement dans l'eau; un peu d'oxyde de ruthénium avait été mis en liberté⁽¹⁾. Le produit filtré, acidulé par l'acide chlorhydrique,

(1) D'après Joly (8), le chlorure nitrosé $\text{Cl}^3(\text{NO})\text{Ru}, 5\text{H}_2\text{O}$ retient une molécule d'eau à 150° et ne la perd que vers 360°; à cette température commence une décomposition qui se fait brusquement à 440°, dans une atmosphère de gaz carbonique ou dans le vide, et laisse un résidu de chlorure anhydre et de bioxyde. Le chlorosel potassique se montre donc plus robuste que le simple chlorure nitrosé.

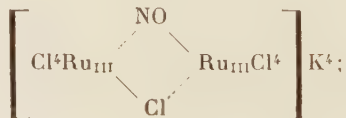
a donné des cristaux rouges d'une couleur et d'un aspect différents de ceux du composé primitif, ne produisant plus de chlorure d'ammonium dans la réduction par l'hydrogène; le sel ainsi obtenu était le ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium.

Analyse :

Subst. séchée à 130° : 0 g. 2447; trouvé : Ru : 27,0; Cl vol. : 28,4; ClK : 40,0; calculé : Ru : 27,1; Cl : 28,3; ClK : 39,7 0/0.

Dans les réactions des ruthénium-IV-nitrosopentachlorures en milieu aqueux, le groupe nitrosé de l'anion $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]^-$ est plus solidement fixé que les 5 atomes de chlore; ceux-ci peuvent être tous éliminés de l'ion complexe alors que le groupe (NO) y demeure. Une seule réaction connue permet de faire disparaître le groupe nitrosé; l'ébullition prolongée avec de l'ammoniaque permet d'obtenir de très petites quantités de rouge de ruthénium $\text{Ru}^2(\text{OH})^2\text{Cl}^4(\text{NH}^3)^7$, qui n'est plus nitrosé (Joly (9)). Les réducteurs ne détruisent pas la liaison du ruthénium à l'azote (Brizard (2)).

La pyrolyse en atmosphère chlorhydrique apparaît ainsi comme un moyen de passer de la série nitrosée aux chlorosels non nitrosés; sous l'influence de l'acide chlorhydrique à haute température, le groupe NO est détruit; mais l'élimination n'est pas complète, elle s'accompagne d'une perte simultanée de chlore et paraît conduire à la combinaison intermédiaire



elle ne se poursuit à une vitesse notable qu'à une température à laquelle intervient une décomposition plus complète de la molécule avec mise en liberté d'oxyde de ruthénium.

*Pyrolyse du ruthénium-III-aquopentachlorure
de potassium.*

Le ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium, chauffé une heure à 300° dans un courant de gaz chlorhydrique, a donné le ruthénium-III-pentachlorure brun foncé de Howe, Aoyama, Gutbier et Niemann.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1813; trouvé : Ru : 28,40; Cl vol. : 29,82; ClK : 41,70; calculé pour RuCl_5K^2 : Ru : 28,47; Cl vol. : 29,79; ClK : 41,74 0/0.

*Fixation de l'eau sur le ruthénium-III-pentachlorure
de potassium.*

0 g. 2408 abandonnés à l'air du laboratoire ont fixé en 5 jours 0 g. 0013, en 10 jours 0 g. 0073, en 15 jours 0 g. 0078 d'eau; après 3 heures de chauffage à 100°, l'augmentation de poids a été ramenée à 0 g. 0013; dans une cloche, en présence d'eau, le produit a fixé en 12 jours 0 g. 0382 d'eau qu'il a perdue en majeure partie dans un air plus sec; après 3 heures de chauffage à 100°, l'augmentation de poids a été ramenée à 0 g. 0038. La quantité maxima d'eau fixée correspond sensiblement à 3 molécules d'eau : trouvé : 15,86; calculé : 15,03 0/0. Cette eau n'est liée que très faiblement; le ruthénium-III-pentachlorure de potassium, lorsqu'il a fixé ainsi une molécule d'eau n'a pas les propriétés du ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium qui retient sa molécule d'eau très énergiquement; si l'on pouvait considérer le premier comme une espèce chimique définie, ce serait alors un isomère du ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium. Il semble que l'eau absorbée rapidement ne soit ensuite que très lentement fixée d'une façon durable; en d'autres termes, dans les 3 molécules d'eau qui sont fixées, aucune ne joue

d'emblée le rôle de la molécule d'eau du sel *aquo*, mais le sel évolue progressivement vers le sel *aquo*. Dans les mêmes conditions, 0 g. 282 de ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium n'ont pas fixé 1 mg. d'eau en 15 jours.

Fixation du chlore sur le ruthénium-III-pentachlorure de potassium.

Le ruthénium-III-pentachlorure de potassium, placé une semaine dans une atmosphère de chlore sec à la température ordinaire n'a pas fixé d'halogène. Ni à 200°, ni à 400°, la fixation n'a été sensible en 2 heures de chauffage, mais elle est rapide à 500°, par conséquent à une température très voisine de la décomposition de RuCl^6K^2 . La quantité de chlore fixé, l'analyse du produit obtenu correspondent à la formation de RuCl^6K^2 .

Analyse :

0 g. 2201 ont fixé 0,0216 de chlore, soit 9,81 o/o; calculé 9,93; trouvé : Ru : 25,97; Cl vol. : 35,98; ClK : 37,90; calculé pour RuCl^6K^2 : Ru : 25,92; Cl vol. : 36,11; ClK : 37,96 o/o.

Cette réaction constitue une nouvelle préparation du ruthénium-IV-hexachlorure de potassium qu'on peut ainsi obtenir pur exempt de dérivé hydroxo.

*Action du brome à chaud
sur le ruthénium-III-pentachlorure de potassium.*

L'action des vapeurs de brome à chaud sur le ruthénium-III-pentachlorure de potassium m'a conduit à une observation intéressante. Le brome ne devrait pas déplacer le chlore du chlorure de ruthénium et du chlorure de potassium unis dans le chlorosel; on pouvait espérer qu'il se fixerait simplement un atome de brome comme il s'est fixé un atome de chlore.

La réaction a été réalisée par passage de vapeurs de brome

sec et exempt d'air sur le sel placé dans une nacelle et dans un tube de silice. Aux températures où se produit la réaction, les tubes de verre Pyrex et les nacelles de porcelaine ont été fortement attaqués avec formation de bromure de sodium.

J'ai observé à partir de 330° une absorption importante de brome et l'apparition de vapeurs blanc-jaunâtre à la sortie du tube ; après $1/2$ heure de chauffage à 400° , la variation de poids correspondait à peu près à la substitution d'un atome de brome à un atome de chlore ; après 1 h. $1/2$ de chauffage à 400° , elle correspondait à la substitution de 2 atomes de brome à 2 atomes de chlore ; en chauffant de nouveau 2 heures à 400° , j'ai vu le poids de la substance retomber au poids primitif.

Poids primitif = 0 g. 2455	fixé 0/0	(calc. pour (Br — Cl) 12,46 0/0 RuCl^3K^2)
Après $1/2$ heure à 400° = 0 g. 2721.	10,83	
» 1 h. $1/2$ » 0 g. 3064.	24,87	$\text{RuCl}^3\text{K}^2 = 357,2$
» 3 h. $1/2$ » 0 g. 2455.	»	$\text{Ru} + 2\text{BrK} = 339,7$

La substance résiduelle, jetée dans l'eau, a donné une solution incolore de bromure de potassium, et laissé insoluble la totalité du ruthénium.

Ce mélange $\text{Ru} + 2\text{BrK}$ maintenu 1 heure à 500° dans la vapeur de brome n'a sensiblement rien fixé.

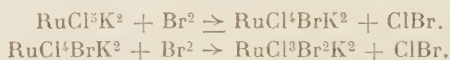
La bromuration effectuée à une température à peine supérieure à celle du début de l'absorption, dans l'espoir d'éviter la décomposition finale, n'a progressé que très lentement : 0 g. 4834 de RuCl^3K^2 chauffés pendant 2 heures à 360° - 370° ont fixé 0 g. 004 de brome.

Voici l'analyse d'un ruthénium-III-pentachlorure de potassium chauffé 1 heure à 500° dans la vapeur de brome :

Subst. : 0 g. 1969 ; Ru : 20,67 ; Cl vol. : 11,1 ; Br vol. : 20,1 ; BrK : 48,8 0/0 ; calculé pour : $\text{RuCl}^{1,7}\text{Br}^{1,3,2}\text{BrK}$: Ru : 20,140/0 ; Cl vol. : 11,9 ; Br vol. : 20,6 ; BrK : 47,3 0/0.

La simple addition de brome n'a jamais été observée. Il s'est toujours fait d'abord une substitution du brome au

chlore. On peut imaginer que la substitution progressive du brome au chlore est due à la formation du chlorure de brome; il se ferait :



Mais, dans cette série, il est impossible d'isoler les termes successifs; lorsque deux atomes de brome ont remplacé deux atomes de chlore, la résistance de la molécule est très diminuée; l'enlèvement des dernières parties du chlore se fait dans des conditions où la molécule n'est pas stable, et on aboutit finalement à un mélange de ruthénium et de bromure de potassium.

Il faut éliminer l'hypothèse d'une fixation préalable de brome sur le complexe du ruthénium-III, le ruthénium devenant tétravalent et perdant ensuite ClBr. En effet, en traitant dans les mêmes conditions le ruthénium-III-hexachlorure de potassium, j'ai pu obtenir aussi une substitution progressive du brome au chlore: en 1 h. 1/2 à 400°, 0 g. 1897 de substance sont passés à 0 g. 2434: fixation 27,9 0/0.

Analyse du résidu :

Trouvé : Ru : 16,9; Cl vol. : 13,6; Br vol. : 10,7; BrK : 59,0 0/0 ;
calculé pour : $\text{RuBr}^{0,8}\text{Cl}^{2,2,3}\text{BrK}$: Ru : 16,9; Cl vol. : 13,0 ;
Br vol. : 10,6; BrK : 59,4 0/0.

Le ruthénium-III-pentachlorure de potassium en solution aqueuse.

Ce sel se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution brun-foncé ou jaune suivant la concentration, différente de la solution fraîche ou hydrolysée du ruthénium-III-aquopentachlorure. Sa solution concentrée reste très longtemps brune : il faut la faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique dilué ou du chlorure de potassium pour

obtenir en quelques instants la coloration rouge du ruthénium-III-aquopentachlorure.

Il conserve son individualité dans l'eau et peut se prêter à une double décomposition ; 0 g. 40 de RuCl^5K^2 en 8 cm³ d'eau froide et 0 g. 20 de chlorhydrate d'éthylènediamine en 5 cm³ (soit 1,5 mol. par atome de ruthénium) ont donné, 10 minutes après leur mélange, un précipité de lamelles brunes, auxquelles sont venues se mêler bientôt des prismes rouges, témoins d'un retour vers le sel aquo.

La cryoscopie montre qu'il est notablement hydrolysé ; l'abaissement cryoscopique est 0,96 pour 1 g. de sel en 19 g. d'eau, d'où l'on déduit un poids moléculaire apparent égal à 101 ($\frac{[\text{RuCl}^5]\text{K}^2}{3} = 119$; $\frac{[\text{Ru}^2\text{Cl}^{10}]\text{K}^4}{5} = 143$).

..

En résumé, le ruthénium-III-pentachlorure de potassium ne peut être obtenu que par la pyrolyse du ruthénium-III-aquopentachlorure ou du ruthénium-IV-hexachlorure de potassium.

Le sel sec fixe l'eau à froid, le chlore à chaud, mais non le brome qui détruit la molécule. En solution aqueuse, il conserve pendant quelque temps son individualité, subit l'hydrolyse. Il n'y a aucune évidence pour que sa molécule soit $[\text{Ru}^2\text{Cl}^{10}]\text{K}^4$, plutôt que $[\text{RuCl}^5]\text{K}^2$.

Le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure présente une résistance remarquable à la décomposition thermique ; la pyrolyse à 700° en atmosphère chlorhydrique permet sa transformation en chlorosel non nitrosé.

CHAPITRE IV

BIBLIOGRAPHIE

1. S. AOYAMA. *Z. anorg. Chem.*, 138 (1924), 249.
 2. L. BRIZARD. *C. R.*, 122 (1896), 730 et 123 (1896), 182.
 3. G. GIRE. *Ann. Chim.* [10], 4 (1925), 382.
 4. A. GUTBIER et W. NIEMANN. *Z. anorg. Chem.*, 141 (1925), 312.
 5. J. L. HOWE. *J. am. chem. Soc.*, 26 (1904), 543.
 6. J. L. HOWE. *J. am. chem. Soc.*, 49 (1927), 2381.
 7. J. L. HOWE et L. P. HAYNES. *J. am. chem. Soc.*, 47 (1925), 2920.
 8. A. JOLY. *C. R.*, 108 (1889), 854.
 9. A. JOLY. *C. R.*, 115 (1892), 1299.
-

CHAPITRE V

COMPLEXES OCTOCOORDONNÉS DU RUTHÉNIUM

Dans les complexes étudiés jusqu'ici, le ruthénium tri- et tétravalent a manifesté la coordinence 6 ; je n'ai pas réussi à préparer de combinaisons ayant une coordinence moindre, mais dans plusieurs séries de composés, la coordinence peut s'élever jusqu'à 8.

La coordinence n'est pas plus constante que la valence ; au même degré de valence peuvent correspondre plusieurs indices de coordination ; un métal qui forme des complexes parfaits et dont la coordinence est 6 pour un très grand nombre de combinaisons, je veux dire le cobalt trivalent, possède aussi l'indice de coordination 8, dans la cobalt-III-chlorooxalatopentammine par exemple : $[\text{Co}(\text{NH}_3)^5(\text{C}^2\text{O}^4)\text{Cl}]$. Le spectre d'absorption de cette substance diffère tout à fait de ceux de $[\text{Co}(\text{NH}_3)^5\text{Cl}](\text{C}^2\text{O}^4)$ et de $[\text{Co}(\text{NH}_3)^5(\text{C}^2\text{O}^4)]\text{Cl}$; la première de ces trois combinaisons a pu être dédoublée en deux inverses optiques ; ceci exclut l'hexacoordination et la configuration octaédrique habituelle, et amène à conclure que l'octocoordination est bien réelle, que les places de coordination autour de l'atome central se répartissent aux sommets d'un cube (Matsumoto (7)).

Parmi les combinaisons du ruthénium, l'octocoordination n'est point exceptionnelle, mais l'hexacoordination correspond à une robustesse plus grande de la molécule.

Gutbier (6) a décrit en 1923 des chlorosels du ruthénium auxquels il attribuait la formule :



où Hal représente un halogène (chlore ou brome) et H^3NR une amine (méthyl-, éthyl-, propyl-, isopropyl, *n* butyl-, isobutylamine, pyridine, quinoléine, et enfin, équivalent à deux molécules d'une monoamine, éthylène- et propylène diamine).

Cette formule a été adoptée par Gutbier par analogie avec d'autres combinaisons complexes de même type qu'il avait obtenues, à la même époque, avec le bismuth, le rhodium et l'or ; elle ne repose sur aucun fait expérimental. Gutbier n'avait d'autre souci que de respecter l'hexacoordination du métal central.

En vérité de telles combinaisons ne sont pas nouvelles, car Vincent (9) a déjà décrit en 1885 un chlororhodite de monométhylammonium de formule $\text{RhCl}(\text{NH}^3\text{CH}^3)^4$.

Ayant étudié en 1925 le chlorauraté d'éthylènediammonium formulé par Gutbier $[\text{Au}((\text{ClH})^2_{\text{Cl}^2}\text{en})^2]\text{Cl}$, j'ai démontré (3) que ce sel n'était point un chlorure, mais un sel d'éthylènediamine ; l'ion complexe est un anion et non pas un cation, qu'il est beaucoup plus vraisemblable de formuler $[\text{AuCl}^7]\text{H}^4\text{en}^2$. Ce sel paraît même contenir une molécule d'eau qui ne peut être mise directement en évidence, car la teneur en or correspond aussi bien avec $[\text{Au}(\text{OH}^2)\text{Cl}^7]\text{H}^4\text{en}^2$.

Les divers heptachlorosels décrits par Gutbier doivent avoir une constitution analogue, mais son travail laisse une grande incertitude parce que les sels ont été préparés à partir de la solution dite de trichlorure de ruthénium qui renferme surtout du chlorure de ruthénium tétravalent ; ils sont décrits tantôt avec une couleur rouge, tantôt avec une couleur brune.

J'ai examiné les sels d'éthylènediamine et de pyridine

formés avec les ions $[\text{Ru}_{\text{III}}(\text{OH}^2)\text{Cl}^3]=$, $[\text{Ru}_{\text{IV}}(\text{OH})\text{Cl}^3]=$ et accessoirement avec l'ion $[\text{Ru}_{\text{IV}}(\text{NO})\text{Cl}^5]=$; comme je l'ai montré pour le chloraurate anormal d'éthylènediammonium, la condition nécessaire pour obtenir des heptachlorosels est d'employer un excès de chlorhydrate de la base et une concentration suffisante en acide chlorhydrique.

I. — SELS D'ÉTHYLÈNEDIAMMONIUM

Ruthénium-III-aquoheptachlorure d'éthylènediammonium



2 g. de chlorure brut correspondant à 0 g. 74 de ruthénium, 200 cm³ d'eau, 5 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,19, 50 cm³ d'alcool à 96° ont été chauffés à l'ébullition avec réfrigérant à reflux pendant 2 heures; à la solution rouge concentrée à 20 cm³ et chaude, j'ai ajouté 4 g. de chlorhydrate d'éthylènediamine, soit un gros excès; par refroidissement, j'ai obtenu un précipité rouge en lamelles brillantes, très peu solubles dans l'acide chlorhydrique dilué; l'addition d'acide chlorhydrique concentré aux eaux-mères a permis d'obtenir une nouvelle récolte de cristaux, soit au total 3 g. En saturant de gaz chlorhydrique les dernières eaux-mères, j'ai encore obtenu une petite quantité du sel précédent, puis le chlorhydrate d'éthylènediamine incolore. Le chlorosel se présente sous forme de tables rectangulaires rouge foncé.

Analyse :

0 g. 2263 de produit séché dans le vide, au-dessus de potasse caustique : trouvé 0/0 : Ru : 20,81 ; Cl : 49,86 ; calculé pour $[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^7]\text{H}^4\text{en}^2$: Ru : 20,67 ; Cl : 50,46 ; pour $[\text{RuCl}^7]\text{H}^4\text{en}^2$: Ru : 21,46 ; Cl : 52,29.

Le produit s'altère au contact de l'eau ; séché à 100°, il perd un peu d'acide chlorhydrique ; la réduction dans l'hydrogène laisse du ruthénium pur avec un vif éclat métallique.

Ce sel ne syncristallise pas avec le sel d'or correspondant ; on n'observe que la réduction déjà étudiée :



*Ruthénium-IV-hydroxoheptachlorure
d'éthylènediammonium.*

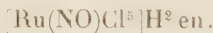


1 g. de chlorure brut (n° 6, p. 65) dissous dans 10 cm³ d'eau a été traité par 1 cm³ de perhydrol afin d'amener la totalité du ruthénium à l'état tétravalent ; au mélange chauffé au bain-marie pour décomposer l'excès de perhydrol, et filtré, j'ai ajouté 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, puis une solution de 2 g. de chlorhydrate d'éthylènediamine dissous dans 2 cm³ d'eau ; par refroidissement, j'ai obtenu des récoltes successives d'un chlorosel en lamelles brunes (au total 1 g. 32) ; elles avaient toutes sensiblement la même composition.

Analyse :

Subst. séchée dans le vide au-dessus de potasse caustique : 0 g. 2727-0 g. 2510 ; trouvé o/o : Ru : 20,7-21,0 ; Cl : 49,50-50,30 ; calculé pour $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^5]\text{H}^2 \text{ en}$: Ru : 28,4 ; Cl : 49,5 ; pour $[\text{Ru} \text{Cl}^6]\text{H}^2 \text{ en}$: Ru : 27,0 ; Cl : 56,5 ; pour $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^7]\text{H}^4 \text{ en}^2$: Ru : 20,7 ; Cl : 50,5 o/o. La réduction dans l'hydrogène laisse le ruthénium pur sous forme d'une poudre noire.

*Ruthénium-IV-nitrosopentachlorure
d'éthylènediammonium*



Une solution même diluée de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ précipite par addition de chlorhydrate d'éthylènediamine ; un grand excès de chlorhydrate et d'acide chlorhydrique ne suffisent pas pour obtenir un heptachlorosel. Ainsi 0 g. 50 de $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5\text{K}^2$ dissous en 20 cm³ d'eau et 4 gr. d'éthylènediamine à 50 o/o

mêlée avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique de d. 1,19 ont donné un précipité abondant de lamelles roses.

Analyse :

Subst. séchée dans le vide au-dessus de potasse caustique : 0 g. 3031-0 g. 1771 ; trouvé o/o : Ru : 27,3-27,4 ; Cl : 47-6-47,4 ; calculé pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{H}^2$ en : Ru : 27,4 ; Cl⁵ : 47,8 o/o. La réduction dans l'hydrogène laisse également le ruthénium en poudre noire.

II. — SELS PYRIDINÉS

Malgré de très nombreux essais je n'ai pu mettre en évidence les mêmes combinaisons pour la pyridine et, en particulier, refaire les sels décrits par Gutbier (6) ; le mode opératoire de cet auteur est d'ailleurs décrit en termes fort vagues ; on ne saurait se flatter de l'avoir reproduit.

J'ai obtenu par contre des combinaisons d'un autre caractère.

Combinaisons du chlorure de ruthénium-III, de l'acide chlorhydrique et de la pyridine.

2 g. de chlorure brut correspondant à 0 g. 74 de ruthénium, 200 cm³ eau, 5 cm³ d'acide chlorhydrique de d. 1,19 et 50 cm³ d'alcool à 96° ont été chauffés pendant 2 heures au réfrigérant à reflux et la solution a été concentrée à 20 cm³ ; cette solution, versée dans un mélange de 3 cm³ de pyridine pure (1) et 5 cm³ d'acide chlorhydrique de d. 1,19, n'a pas donné de précipité, même après addition de 5 autres cm³ d'acide chlorhydrique concentré. L'évaporation lente à froid a fourni 0 g. 2600 de petits cristaux rouge-brun.

(1) Au cours de ces recherches j'ai toujours employé de la pyridine pure, débarrassée de ses homologues par distillation (fraction 115°5-117°), puis cristallisation de son ferrocyanhydrate acide, selon le procédé de MOHLER (8).

Analyse :

0 g. 2600 subst. séchée pendant 36 heures dans le vide au-dessus de potasse caustique ; trouvé : Ru : 19,69 ; Cl : 33,73 ; calculé pour : Cl^3Ru , 2ClH , 3py : Ru : 19,63 ; Cl : 34,21 o/o.

Cette composition correspond nécessairement, avec l'indice de coordination 6, à la formule $[\text{Ru py Cl}^5]\text{H}^2\text{py}^2$, c'est-à-dire à un sel pyridiné analogue au sel *aquo* dans lequel 1 molécule d'eau de l'ion complexe serait remplacée par 1 molécule de pyridine. Avec l'indice de coordination 8, la formule devient celle d'un acide $[\text{Ru py}^3\text{Cl}^5]\text{H}^2$; les conditions dans lesquelles se forme la substance ne permettent pas de choisir entre les 2 formules, mais par analogie avec les sels suivants, la première formule est la plus vraisemblable.

Les eaux-mères du sel précédent, concentrées au bain-marie bouillant, ont donné un sel de couleur différente en belles aiguilles jaune-fauve, qui ont été essorées, lavées à l'alcool et à l'éther.

Analyse :

0 g. 1857 sel séché dans le vide sur potasse : Ru : 20,8 ; Cl : 31,55 ; calculé pour Cl^3Ru , ClH , 3py : Ru : 21,1 ; Cl : 29,45 ; calculé pour : Cl^3Ru , $1,3\text{ClH}$, 3py : Ru : 20,65 ; Cl : 31,2 o/o.

Cette combinaison, quoique se présentant en belles aiguilles homogènes, ne répond pas exactement à une composition définie ; elle paraît correspondre à la combinaison $\text{Cl}^3\text{Ru}, \text{ClH}, 3\text{py}$ retenant un excès d'acide chlorhydrique ; celle-ci n'est autre que la combinaison précédente qui a perdu 1 molécule d'acide chlorhydrique, et peut être formulée $[\text{Ru py}^2\text{Cl}^4]\text{Hpy}$. Les eaux-mères ont été mêlées avec un égal volume d'une solution concentrée de chlorhydrate de pyridine, puis saturées de gaz chlorhydrique. J'ai obtenu ainsi le ruthénium-III-hexachlorure de pyridinium



décrit page 87, puis un mélange sirupeux à peine coloré, fumant à l'air, représentant l'excès de chlorhydrate de pyridine, mais il ne s'est pas formé de sel contenant plus de 3 molécules de chlorhydrate de pyridine par atome de ruthénium.

*Combinaison du chlorure de ruthénium-IV
et de la pyridine.*

1 g. de chlorure brut correspondant à 0 g. 37 de ruthénium et 10 cm³ d'eau ont été traités par 1 cm³ de perhydrol dont l'excès a été décomposé par chauffage au bain-marie. La solution a été additionnée de 2 cm³ d'acide chlorhydrique de d. 1,19, puis de 4 cm³ de chlorhydrate de pyridine (1 cm³ de pyridine pure et 3 cm³ d'acide chlorhydrique); il s'est formé immédiatement un précipité qui a été essoré, lavé à l'alcool et à l'éther et pesait après dessiccation 1 g. 2.

Analyse :

0 g. 4028 produit séché dans le vide sur potasse : trouvé : Ru : 25,49 ; Cl : 36,69 ; calculé pour : Cl³Ru, 2 py : Ru : 25,33 ; Cl : 35,32 ; pour Cl³(OH)Ru, ClH, 2 py : Ru : 24,2 ; Cl : 33,8 o/o.

Cette substance est donc très voisine de [Ru py² Cl⁴]. Elle est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme ; elle est très soluble dans l'acide chlorhydrique concentré en donnant une solution rouge vif qui se transforme par chauffage en une coloration vert foncé ; elle est également très soluble dans l'acide chlorhydrique dilué au 1/4, qui ne l'altère pas ; elle cristallise bien de cette solution chlorhydrique surtout après addition de chlorhydrate de pyridine, et se présente alors en tables losangiques ; examinés au microscope polarisant avec un seul nicol, les cristaux manifestent un dichroïsme très net, allant pour les lamelles minces du jaune clair au jaune-brun.

M. Delépine (4) a décrit pour l'iridium deux combinai-

sons analogues de formule $[\text{Ir py}^2 \text{Cl}^4]$; l'isomère *cis* manifeste un dichroïsme intense, du vert foncé au rouge violacé; l'isomère *trans* n'est pas dichroïque. Si le dichroïsme du composé ruthénique avait été renforcé par syncrystallisation avec le composé iridique, la structure du premier aurait été connue du même coup; mais je n'ai pu trouver de milieu où les deux combinaisons cristallisent simultanément ou se forment ensemble par oxydation. La solution alcoolique de la combinaison $[\text{Ru py}^2 \text{Cl}^4]$ n'est pas acide; sa solution aqueuse à 1 o/o est acide, ne dégage pas l'odeur de pyridine, ne précipite pas par l'Iridium-III-dipyridino-1.6-tétrachlorure d'ammonium $[\text{Ir py}^2 \text{Cl}^4]\text{NH}_4^+$ (réactif des sels de pyridine); par ébullition, on obtient un précipité noir.

Réduction du ruthénium-IV-dipyridinotétrachlorure : ruthénium-III-dipyridinotétrachlorure de pyridinium.

0 g. 60 du sel précédent et 50 cm³ alcool à 96° ont été chauffés à l'ébullition dans un ballon avec réfrigérant à reflux pendant 7 heures, temps nécessaire pour que tout le sel passe en solution; après 10 minutes d'ébullition, l'odeur d'aldéhyde était déjà nette dans le réfrigérant; la solution filtrée, concentrée à 6 cm³, a donné des cristaux jaune fauve; les eaux-mères ont fourni une nouvelle récolte de ces cristaux par addition de chlorhydrate de pyridine; les cristaux étaient très semblables à ceux décrits page 122.

Analyse :

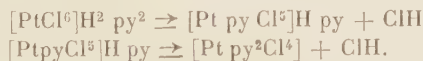
0 g. 1713 de produit séché dans le vide sur potasse; trouvé : Ru : 21,1; Cl : 28,9 o/o; calculé pour : Cl^3Ru , ClH , py^3 : Ru : 21,1; Cl : 29,4 o o.

Ce produit correspond donc au produit décrit page 122 mais, obtenu en l'absence d'un excès d'acide chlorhydrique, il est plus pur; les deux molécules de pyridine sont donc restées attachées au ruthénium pendant la réduction. Le ruthé-

nium-IV-dipyridino-tétrachlorure de pyridinium est très peu soluble à froid, notablement soluble à chaud dans l'eau, assez soluble dans l'alcool fort. Sa solution aqueuse est acide au tournesol et précipite par addition d'iridium-III-dipyridino-1, 6-tétrachlorure d'ammonium.

En résumé, l'étude des sels d'éthylènediammonium a permis de mettre en évidence deux chlorosels octocoordonnés $[\text{Ru}_{\text{IV}}(\text{OH})\text{Cl}^7]\text{H}^4\text{en}^2$ et $[\text{Ru}_{\text{III}}(\text{OH}^2)\text{Cl}^7]\text{H}^4\text{en}^2$. Le second est aux octochlorures inconnus ce que les aquopentachlorures sont aux hexachlorures; on peut se demander si les sels décrits avec la composition $\text{M}_{\text{III}}\text{Cl}^7\text{H}^4\text{B}^+$ (B, amine monovalente) ne sont pas aussi des aquoheptachlorosels; ce type de combinaison complexe paraît assez répandu; l'ammoniaque peut même y remplacer les amines, puisque Carobbi (2) a obtenu avec le molybdène la combinaison $\text{MoCl}^7(\text{NH}^4)^4, \text{H}^2\text{O}$; le ruthénium jusqu'ici n'a pas fourni d'heptachlorosels ammoniacaux.

Je n'ai pu obtenir avec la pyridine l'heptachlorosel signalé par Gutbier (6); la préparation de plusieurs chlorosels pyridinés a mis en évidence la facilité avec laquelle se produit la réaction d'Anderson (1) dans la série du ruthénium. Cette réaction est, à proprement parler, la transformation du platine-IV-hexachlorure de pyridinium en platine-IV-dipyridino-tétrachlorure. Werner a démontré que cette transformation comporte un terme de passage; la pénétration de chaque molécule de pyridine dans l'ion complexe entraîne le départ simultané d'une molécule d'acide chlorhydrique (10):



Une ébullition, prolongée plusieurs jours, de la solution aqueuse du sel est nécessaire pour transformer le chloroplatinate; la même réaction ne s'observe pas avec le chloroiridate

et les iridium-IV-dipyridinotétrachlorures ne peuvent être obtenus que par voie indirecte (4); la transformation analogue du chloraurate de pyridinium ;



est réalisée même à froid en solution aqueuse diluée (Francois (5)). Avec les chlorosels du ruthénium, elle se produit même en présence d'une forte concentration d'acide chlorhydrique ; le ruthénium-IV fournit $[\text{Ru py}^2 \text{Cl}^4]$; le ruthénium-III donne la série :



CHAPITRE V

BIBLIOGRAPHIE

1. T. ANDERSON. *Ann.*, 96 (1855), 199.
 2. G. CAROBBI. *Gazz. chim. ital.* 58 (1928), 35.
 3. R. CHARONNAT. *C. R. Congrès Soc. Sav. Sc.* (1926), 128.
 4. M. DELÉPINE. *Ann. Chim.* [9], 19 (1923), 5.
 5. M. FRANÇOIS. *C. R.*, 136 (1903), 1557.
 6. A. GUTBIER. *Ber.*, 56 (1923), 1008.
 7. KICHIMATSU MATSUNO. *J. Coll. Sc. Imp. Univ. Tokyo*, 45, n° 8 (1925), 1 d'après *Chem. Abstr.*, 20 (1926), 877.
 8. J. MOHLER. *Ber.* 21 (1888), 1006.
 9. C. VINCENT. *C. R.*, 101 (1885), 322.
 10. A. WERNER et F. FASSBENDER. *Z. anorg. Chem.*, 15 (1897), 123.
-

DEUXIÈME PARTIE

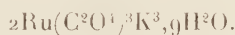
OXALOSELS

La deuxième partie de ce travail est consacrée aux oxalosels du ruthénium, c'est-à-dire aux combinaisons dans lesquelles le ruthénium forme un anion avec des groupes oxaliques. J'examinerai successivement la préparation et la description des ruthénium-III-trioxalates (chap. I), quelques-unes de leurs propriétés (chap. II), le produit intermédiaire de leur préparation et le produit de leur altération (chap. III); le chapitre IV sera réservé à l'étude des ruthénium-III-dipyridinodioxalates qui résultent du déplacement d'une molécule d'oxalate de potassium par 2 molécules de pyridine.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION, DESCRIPTION ET CONSTITUTION DES RUTHÉNIUM-III-TRIOXALATES

Ruthénium-III-trioxalate de potassium



C'est par la préparation du ruthénium-III-trioxalate de potassium que j'ai abordé l'étude des combinaisons du ruthénium; j'ai employé d'abord comme matière première le chlorure brut ou le chlorosel brun de Claus considérés, d'après toutes les publications antérieures, comme dérivés du chlorure de ruthénium-III, mais avec ces 2 substances qui renferment en majeure partie ou en totalité le ruthénium à l'état tétravalent, une fraction de l'oxalate servait à ramener le ruthénium à la valence III, en se transformant en carbonate, et les rendements étaient très mauvais; la méthode de choix pour la préparation est la suivante.

Préparation du ruthénium-III-trioxalate de potassium à partir du ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium.



37 g. 5 de chlorosel pur, soit $1/10^6$ de molécule-gramme, ont été dissous en 200 cm³ d'eau tiède; d'autre part, 55 g. 2 d'oxalate neutre de potassium ($3/10^6$ de molécule-gramme) ont été dissous en 200 cm³ d'eau chaude; par le mélange des solutions, la coloration rouge franc est passée immédiatement au brun. Le liquide placé dans un ballon a été chauffé

dans un petit autoclave à 130° pendant 2 h. $1/2$, la couleur est devenue vert-brun. Le produit de la réaction a été évaporé au bain-marie bouillant jusqu'à l'apparition de cristaux. Des 2 sels qui se forment dans la réaction, le chlorure de potassium est le moins soluble à chaud, il cristallise le premier; les cristaux ont été séparés de la solution tiède; l'eau de clairçage des cristaux a été ajoutée à l'eau-mère et celle-ci abandonnée à la cristallisation lente; après une nuit, j'ai obtenu une récolte abondante de gros cristaux rhomboédriques verts (23 g.); les eaux-mères ont fourni ensuite un mélange de cristaux de chlorure de potassium et de ruthénium-III-trioxalate de potassium facilement séparables à la pince; le rendement final en sel brut a atteint 50 g.; le rendement théorique pour $2\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3, 9\text{H}^2\text{O}$ est 55 g. 9. Le produit brut a été recristallisé à plusieurs reprises dans 2 fois son poids d'eau bouillante; j'ai obtenu alors de grands cristaux tricliniques et le rendement en sel pur a été ramené à 40 g.

Préparation à partir du chlorure brut.

76 g. 6 d'oxalate neutre de potassium ont été dissous dans 200 cm³ d'eau bouillante. Quand la dissolution a été achevée, j'ai ajouté 28 g. de chlorure brut correspondant à peu près à la composition $\text{Cl}^4\text{Ru}, 2\text{H}^2\text{O}$, de façon à éviter l'hydrolyse; la solution est devenue successivement verte, brune, puis a pris la couleur de la teinture d'iode. Les proportions ci-dessus correspondent à 0,1 molécule-gramme pour le chlorure de ruthénium, et à 0,4 pour l'oxalate; j'ai chauffé pendant 2 heures à 130° ; la solution a donné par cristallisation de beaux cristaux rhomboédriques comme ci-dessus; recristallisés dans l'eau, ils se sont transformés en cristaux tricliniques. A côté du ruthénium-III-trioxalate ont cristallisé du chlorure de potassium et de l'oxalate fortement teintés en noir. Le rendement en ruthénium-III-trioxalate (25 g.) fut très inférieur à celui de la première méthode parce que le

ruthénium-IV-hydroxopentachlorure transitoirement formé conduit à des produits d'hydrolyse qui ne fournissent guère de ruthénium-III-trioxalate. Le rendement fut encore beaucoup plus mauvais avec le ruthénium-IV-hydroxopentachlorure de potassium lui-même ; la substitution s'est faite dans des conditions analogues : le rendement s'est abaissé à 100 g. par atome de ruthénium mis en œuvre.

Description du ruthénium-III-trioxalate de potassium.

Le sel recristallisé dans l'eau se présente en grandes lamelles vert brunâtre tricliniques qui peuvent atteindre un grand développement : plusieurs centimètres de long, plus de 1 cm. de largeur sur quelques millimètres d'épaisseur. A l'état sec, il se conserve remarquablement sans efflorescence et sans altération ; sa poudre est jaune verdâtre.

Il est soluble dans dix parties environ d'eau froide, dans un peu moins de deux parties d'eau bouillante ; sa solution aqueuse précipite par addition d'alcool.

Analyse :

Sur sel pulvérisé séché à l'air : 0 g. 3515 ; trouvé : Ru : 17,99 ; K : 20,74 0/0 ; 0 g. 2714 : trouvé C^2O^4 : 46,3 0/0. Calculé pour $2\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3,9\text{H}^2\text{O}$: Ru : 18,03 ; C^2O^4 : 46,81 ; K : 20,79 0/0.

Hydratation du ruthénium-III-trioxalate de potassium.

0 g. 3356 de gros cristaux pulvérisés, séchés pendant 8 jours à l'air, ont perdu 0 g. 0354 en 2 heures à 120^0 ; après 4 heures à 120^0 la perte s'est élevée seulement à 0 g. 0361 et n'a pas dépassé cette valeur après 12 jours dans le vide sur l'acide sulfurique et après 2 heures de chauffage à 140^0 ; la perte atteint ici 10,76 0/0 du sel primitif.

0 g. 5592 de la même poudre ont perdu en 2 heures à 100^0 0 g. 0589, soit 10,53 0/0 ; avec une heure supplémentaire de chauffage à 120^0 , la perte a été portée à 0 g. 0633 et ne s'est

pas accrue après 6 heures de chauffage à 120° , soit au total, 11,32 o/o de perte. Le produit ainsi desséché a repris de l'eau dans un exsiccateur au-dessus d'acide sulfurique hydraté.

0 g. 6630 dans un exsiccateur, au-dessus d'acide sulfurique (d. 1,83), ont perdu en 2 jours : 0 g. 0710 soit 10,71 o/o; en 6 jours : 0 g. 0800, soit 12,07 o/o; après 1 heure $1/2$ à 150° , la perte totale atteignait 0 g. 0843 soit 12,71 o/o.

Analyse du produit séché à 150° :

Sur 0 g. 2933; trouvé o/o : Ru : 20,56; K : 23,70; calculé pour $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3, 1/2 \text{H}^2\text{O}$: Ru : 20,67; K : 23,84; pour $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3$: Ru : 21,05; K : 24,28 o/o.

Ainsi le ruthénium-III-trioxalate de potassium desséché à 150° retient encore $1/2$ molécule d'eau, la perte à 120° ou dans le vide au-dessus d'acide sulfurique correspond à peu près à 3,5 molécules d'eau (calculé 11,17 o/o).

Divers métal-III-trioxalates de potassium sont connus et présentent une grande analogie avec le sel précédent; leur hydratation, rapportée à un atome de M^{III} , et leurs formes cristallines sont résumées dans le tableau suivant.

Sels analogues au ruthénium III-trioxalate de potassium.

Formule	Hydratation	Symétrie des cristaux
$[\text{Ru}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	2 1/2 H_2O . Rosenheim (35). 2 3/4 H_2O . Rammelsberg (34). 3 H_2O . Kehrman et Pickersgill (21), Wyruboff : perd 1 H_2O à l'air (48).	Monoclinique : Wyruboff (48).
$[\text{Se}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	5 H_2O . Wirth (47)	
$[\text{V}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	3 H_2O . Piccini et Brizzi (32), Bultemann (2)	
$[\text{Cr}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	3 H_2O . Gregory (17), Graham (16), Croft (8), Maguti (28), E. A. Werner (46), Lapraik (24), Rosenheim (35), Wyruboff (48).	Monoclinique : Schabus (39), Rammelsberg (34), Wyruboff (48), Jaeger (18).
$[\text{Mn}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	3 H_2O . Souchay-Lenssen (41), Kehrman (20).	Monoclinique : Isomorphe du sel de fer-III. Kehrman (20).
$[\text{Fe}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	3 H_2O . Bussy (3), Graham (16), Eder et Valenta (14), Rosenheim (35), Wyruboff (48).	Monoclinique : Murmman et Rotter (31), Rammelsberg (34), Schabus (39), Wyruboff (48), Jaeger (18).
$[\text{Co}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	3 H_2O . Kehrman (19), Marshall (29), Sörensen (40), Biland (1). 3 1/2 H_2O . Copaux (6) : n'abandonne toute son eau qu'au rouge.	Triclinique : Copaux (6), Jaeger (18).
$[\text{Rh}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	4 H_2O . Zambonini (49). 4 1/2 H_2O . Leidié (26), Werner (45).	Triclinique : Dufet (12), Jaeger (18).
$[\text{Ir}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	4 H_2O . Gialdini (15), Delépine (9, 10). 4 1/2 H_2O . Jaeger (18).	Triclinique pinacoidal : Zambonini (49), Jaeger (18).
$[\text{Sb}(\text{C}^3\text{O}^4)_3]\text{K}^3$	3 H_2O . Bussy (3). 4 H_2O . Wagner (43). 4 1/2 H_2O . Rammelsberg (34). 6 H_2O . Souchay et Lenssen (41).	Orthorhombique pyramidal : Rammelsberg (34).

Les métal-III-trioxalates de potassium forment 2 groupes principaux : celui des sels à $4 \frac{1}{2}$ molécules d'eau (ruthénium, rhodium, iridium), et celui des sels à 3 molécules d'eau (aluminium, vanadium chrome, manganèse, fer) ; le cobalt donne un sel qui se place entre les 2 groupes avec $3 \frac{1}{2}$ molécules d'eau ; le sel de scandium et l'une des formes du sel d'antimoine se rapprochent du premier groupe ; il ne faut pas prendre comme une donnée absolue la teneur en eau indiquée pour certains sels ; la détermination de la teneur en eau de ces combinaisons est assez délicate. Les teneurs différentes attribuées à l'aluminium-III-trioxalate, pourtant bien défini par sa forme cristalline, en témoignent ; aujourd'hui tous les auteurs sont d'accord pour admettre 3 molécules d'eau. Dans les sels à $4 \frac{1}{2}$ H^2O , j'ai placé, avec Leidié et Werner, le rhodium-III-trioxalate ; Zambonini a affirmé que ce sel devait avoir $4H^2O$ parce qu'il est isomorphe avec l'iridotrioxalate auquel il attribuait $4H^2O$; il suggérerait même que Leidié avait dû opérer sur un sel insuffisamment séché ; or le rhodium-III-trioxalate est un sel qui cristallise fort bien et qui est plutôt efflorescent. M. Delépine a fait remarquer qu'on pouvait tout aussi bien admettre $4 \frac{1}{2}$ H^2O pour l'iridium-III-trioxalate. C'est pour la commodité de la comparaison que je rapporte l'hydratation à 1 atome du métal central ; il est bien évident que dans l'unité moléculaire figure un nombre entier de molécules d'eau et la formule du ruthénium-III-trioxalate de potassium triclinique doit être écrite : $2Ru(C^2O^4)^3K^3,9H^2O$. Il ne serait pas surprenant que le scandium-III-trioxalate de potassium cristallisât avec $4 \frac{1}{2}$ molécules d'eau et non 5. Les meilleurs guides, en l'espèce, sont encore la similitude des formes cristallines et l'existence de cristaux mixtes entre les combinaisons qui paraissent analogues. Pour pousser plus avant l'étude analogique de toute cette série, il faudrait même rechercher si chaque groupe n'est pas susceptible de prendre l'hydratation de l'autre groupe, au moins dans une

forme instable ; il faudrait aussi établir le diagramme des cristaux mixtes que donnent deux à deux les divers hydrates des métal-III trioxalates ; mais pour une telle étude plusieurs centaines de grammes de ruthénium-III-trioxalate de potassium eussent été nécessaires ; ne disposant pas d'une telle quantité de substance, je me suis borné à quelques expériences qualitatives pour établir les relations du ruthénium-III-trioxalate avec les autres métal-III-trioxalates.

J'ai d'abord cherché, par deux voies, à obtenir avec le ruthénium-III-trioxalate de potassium la forme à $3\text{H}_2\text{O}$ caractéristique du groupe aluminium-fer-chrome.

8 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium furent dissous en 15 cm^3 d'eau et la solution fut évaporée vers 80° jusqu'à formation spontanée de cristaux ; en aucun cas je n'ai obtenu de prismes monocliniques analogues au ferri- ou au chromi-trioxalate de potassium ; les cristaux séparés perdaient toujours plus de trois molécules d'eau à 100° ; l'expérience a été répétée un certain nombre de fois sans succès.

La cristallisation spontanée à chaud, par contre, m'a permis d'obtenir l'hydrate à $3\text{H}_2\text{O}$ pour l'iridium-III-trioxalate de potassium ; il forme alors des prismes monocliniques qui ressemblent à s'y méprendre à ceux de l'aluminium-III-trioxalate de potassium. Ces cristaux, d'ailleurs, s'effleurissent très rapidement alors que l'iridium-III-trioxalate à $4\frac{1}{2}\text{ H}_2\text{O}$ conserve très longtemps sa transparence et son hydratation.

Ne réussissant pas à isoler le ruthénotrioxalate trihydraté par cristallisation à température élevée, j'ai essayé de l'obtenir à froid avec une solution sursaturée (3 g. de $\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3$, $4\frac{1}{2}\text{ H}_2\text{O}$, et 5 cm^3 d'eau) amorcée avec un petit cristal de fer-III-trioxalate de potassium ; j'ai recueilli ainsi trois grands cristaux tricliniques à $4\frac{1}{2}\text{ H}_2\text{O}$; l'un d'eux englobait le cristal de ferritrioxalate dont la couleur verte plus claire contrastait avec l'ensemble.

Malgré ces échecs, l'existence d'un ruthénium-III-trioxalate de potassium monoclinique à trois molécules d'eau est

fort probable; deux observations qui seront rapportées plus loin (ci-dessous et p. 144) la postulent.

Syncrystallisation du ruthénium-III-et de l'aluminium-III-trioxalates de potassium.

0 g. 50 de ruthénium-III-trioxalate de potassium triclinique et 2 g. d'aluminium-III-trioxalate monoclinique ont été dissous dans 5 cm³ d'eau; par évaporation lente se sont formés d'abord des cristaux vert-olive pâle, monocliniques, ayant exactement l'apparence de l'aluminium-III-trioxalate pur, et en outre quelques cristaux probablement monocliniques qui se sont effleuris immédiatement. On voit ainsi les deux trioxalates qui cristallisent sous des formes et avec des hydratations différentes donner au moins deux séries de cristaux mixtes. Entraîné par l'aluminium-III-trioxalate, le ruthénium-III-trioxalate de potassium est donc susceptible de cristalliser sous une forme à 3H²O.

Syncrystallisation du ruthénium-III-et de l'iridium-III-trioxalates de potassium.

0 g. 993 du premier sel et 1 g. 006 du second, en cristaux tricliniques, ont été dissous dans 4 cm³ d'eau; l'évaporation lente a donné exclusivement des cristaux tricliniques avec le facies des cristaux employés; leur couleur, intermédiaire entre celle des constituants, variait à peine du premier au dernier cristal. Le ruthénium-III-et l'iridium-III-trioxalates de potassium sont donc isomorphes, dans le sens le plus étroit.

Ruthénium-III-trioxalate d'ammonium.



Ce sel a été obtenu par action de l'oxalate neutre d'ammonium : 1° sur le chlorure de ruthénium; 2° sur le ruthénium-

III-aquopentachlorure d'ammonium dans les conditions indiquées pour le sel potassique ; le rendement a été beaucoup plus faible. Je l'ai préparé d'autre part (v. p. 188) en faisant agir l'ammoniaque sur le ruthénium-III-trioxalate tristrychnique. Dans les trois cas j'ai recueilli de petites aiguilles vert-brun, très solubles dans l'eau ; leur solution s'est altérée plus rapidement que celle du composé potassique. Elles ont été purifiées par recristallisation à froid et séchées à l'air.

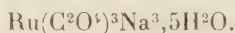
Analyse :

Subst. 0 g. 2147 ; trouvé : Ru : 21,43 ; NH^3 : 10,60 o/o ; subst. 0 g. 2013 ; trouvé : C^2O^4 : 54,9 o/o ; calculé pour $\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3(\text{NH}^4)^3$, $3\text{H}^2\text{O}$: Ru : 21,47 ; NH^3 : 10,76 ; C^2O^4 : 55,73 o/o.

Les formes habituelles des ruthénium-III-trioxalates potassique et ammonique ne sont donc pas isomorphes ; il en est de même d'ailleurs pour les oxalates neutres simples (DE LA PROVOSTAYE (25)).

Sels analogues au ruthénium-III-trioxalate d'ammonium.

Formule	Hydratation	Symétrie des cristaux
$[Al(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	2 $3/4$ H ² O. Rosenheim (35). 3 H ² O Kehrman et Pickersgill (21), Wyruboff (48).	Monoclinique : Isomorphe avec le sel de potassium.
$[Sc(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	5 H ² O. Wirth (47).	
$[V(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	3 H ² O. Piccini et Brizzi (32). Bültemann (2).	
$[Cr(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	3 H ² O. Bussy (3), Mitscherlich (30), Rosenheim (35), Wyruboff (48).	Monoclinique : Schabus (39), Rammelsberg (34), Wyruboff (48).
$[Fe(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	3 H ² O. Bussy (3), Eder et Valenta (14), Rosenheim (35), Wyruboff (48).	Monoclinique : Rammelsberg (34), Schabus (39), Wyruboff (48). Isomorphe avec le sel de potassium (48).
$[Co(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	3 H ² O. Marshall (29), Sørensen (40), Copaux (6).	Monoclinique : Isomorphe avec Al ^{III} , Cr ^{III} , Fe ^{III} trioxalates d'Am. Copaux (7).
$[Rh(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	4 $1/2$ H ² O. Leidié (26).	
$[Sb(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	1 $1/2$ H ² O. Rosenheim (36). 2 H ² O. Souchay et Lenssen (41).	
$[Ti(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	Rabe et Steinmetz (33).	
$[Bi(C^2O^4)^3](NH^4)^3$	5 H ² O. Rosenheim (36), Souchay et Lenssen (41).	

Ruthénium-III-trioxalate de sodium

Ce sel a été obtenu en chauffant pendant 2 heures, à 130°, 4 g. d'oxalate neutre de sodium en solution saturée à

chaud avec 6 g. de ruthénium-III-hexachlorure de sodium. La solution, évaporée dans le vide, a donné de petits cristaux verdâtres enchevêtrés qui ont été recristallisés dans l'eau pure. Comme le sel d'ammonium, le sel sodique est obtenu avec un très faible rendement; la solution s'altère très vite en passant à une coloration brun foncé; le sel forme des cristaux d'apparence monoclinique, non efflorescents, très solubles dans l'eau.

Analyse :

Subst. 0 g. 3146; perte à 125° : 0 g. 0335 soit 10,6 o/o repris en 48 heures à l'air; trouvé : Ru : 19,4; C²O⁴ : 50,2; Na : 13,3; calculé pour [Ru(C²O⁴)³]Na³, 5H²O : Ru 19,4; C²O⁴ : 50,3; Na : 13,15; pour [Ru(C²O⁴)³]Na³, 4 1/2 H²O : Ru : 19,7; C²O⁴ : 51,2; Na : 13,4; perte à 125° : calculé : 3H²O/5H²O = 10,3 o/o.

Le même sel a été obtenu en broyant le ruthénium-III-trioxalate tristrychnique (p. 172) avec trois molécules d'iodure de sodium sec et une petite quantité d'eau; le précipité volumineux d'iodure de strychnine a été séparé, lavé et le filtrat évaporé à froid; les cristaux du sel de sodium souillés de sel de strychnine ont été purifiés par deux cristallisations dans l'eau.

Sels analogues au ruthénium-III-trioxalate de sodium.

Formule	Hydratation	Symétrie des cristaux	Observations
$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{Na}^3$	2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O, Wyruboff (48). 3 H ₂ O, Bussy (3).	Quadratique bipyramidale Wyruboff (48).	Par cristallisation > 60°; perd facilement 2 H ₂ O.
$[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{Na}^3$	4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O, Wyruboff (48). 4 $\frac{3}{4}$ H ₂ O, Rosenheim (35). 5 H ₂ O, Stortenbecker (42).	Monoclinique prismatique : Wyruboff (48).	La dernière molécule s'élimine difficilement à 45°, rapidement avec décomposition à 150°; Wyruboff (48).
$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{Na}^3$	5 H ₂ O, Wirth (47), Sarkar (38). 2 H ₂ O, Bussy (3).	Monoclinique.	Isomorphe du sel d'Al ^{III} ; Sarkar (38).
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{Na}^3$	4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O, Mitscherlich (30), Rammelsberg (34), Rosenheim (35), Wyruboff (48). 3 H ₂ O, Bussy (3). 4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O, Wyruboff (48). 5 H ₂ O, Graham (16). 5 $\frac{1}{2}$ H ₂ O, Eder et Valenta (14).	Monoclinique prismatique : Wyruboff (48). Monoclinique prismatique : Wyruboff (48).	Les Al ^{III} , Cr ^{III} , Fe ^{III} trioxalates de sodium monocliniques sont isomorphes; Schabus (39), Rammelsberg (34), Wyruboff (48). Eau chassée lentement à 110°.
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{Na}^4$	5 H ₂ O; Copaux (6). Abandonne plus facilement son eau que le sel de potassium.	Monoclinique prismatique : Copaux (7).	Les dernières fractions de l'eau ne s'éliminent qu'à haute température. Isomorphe avec les Al ^{III} , Cr ^{III} , Fe ^{III} trioxalates de sodium monocliniques; les 4 sels doivent posséder 5 mol. d'eau; Copaux (6).
$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{Na}^4$. $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{Na}^3$	6 H ₂ O, Leidré (26). 5 H ₂ O, Souchay et Lenssen (41), Rosenheim (36).		S'effleurit immédiatement à l'air.

Ruthénium-III-trioxalate mixte de sodium et de potassium :

2 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium triclinique et 1 g. de chlorure de sodium ont été dissous dans 10 cm³ d'eau ; l'évaporation lente a donné d'abord de petits tétraèdres pyramidés, puis un cristal plus gros qui était manifestement une association de trois cristaux, puis de nouveau des tétraèdres pyramidés bien formés dont les plus grands avaient 2 mm. Ces cristaux, qui contenaient encore une trace de chlore, soumis à la recristallisation, ont fourni exclusivement des tétraèdres pyramidés ne contenant pas de chlore.

Analyse :

0 g. 3490 de subst. séchée à l'air ; perte jusqu'à poids constant à 120° : 11,2 0/0 (11,6 0/0 dans une autre expérience) ; Ru : 19,62 ; Na : 10,60 ; K : 4,70 ; calculé pour $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)_3]^3\text{Na}^{19}\text{K}^5, 32\text{H}^2\text{O}$: Ru : 19,68 ; Na : 10,57 ; K : 4,72 ; 24H²O : 10,4 ; 26H²O : 11,3 0/0.

Sels analogues au ruthénium-III-trioxalate mixte de sodium et de potassium.

Les premiers métal-III-trioxalates mixtes de potassium et de sodium, qui sont remarquables par une symétrie apparente très élevée, ont été obtenus par Kehrman et Pickersgill (21).

Le fer-III-trioxalate de potassium en présence d'un excès de chlorure de sodium se transforme en rhombododécaèdres qui, d'après Kehrman et Pickersgill, correspondent à la formule $[\text{Fe}(\text{C}^2\text{O}^4)_3]\text{NaK}^2$; d'après Wyruboff (48), leur composition correspond à $[\text{Fe}(\text{C}^2\text{O}^4)_3]^3\text{NaK}^5$; avec les aluminium-III-, chrome-III-, cobalt-III-trioxalates, Kehrman et Pickersgill ont obtenu des composés différents, en tétraèdres pyramidés, auxquels ils ont attribué une formule du type $[\text{Al}(\text{C}^2\text{O}^4)_3]\text{Na}^2\text{K}, 4\text{H}^2\text{O}$. Wyruboff (48) a corrigé également

cette formule et a montré que la composition correspondait à $[M(C^2O^4)^3]^8Na^{19}K^5, 32H^2O$. Le sel ayant cette composition recristallisait de sa solution avec la composition primitive, tandis que le mélange des sels potassique et sodique dans les proportions de la formule de Kehrmann et Pickersgill laissait toujours à la cristallisation un excès de sel potassique libre.

Ces sels, obtenus par évaporation, se présentent avec la forme du tétraèdre pyramidé, avec les facettes du tétraèdre pyramidé inverse ou avec la forme du dodécaèdre rhomboïdal, tandis que la cristallisation par refroidissement conduit à des leucitoèdres. Wyrouboff (48), qui les a étudiés minutieusement, a constaté que ces cristaux sont des assemblages cristallins de 12 pyramides ayant pour base chacune des faces du dodécaèdre et correspondant chacune à un individu orthorhombique à forme limite. Ces sels retiennent $6H^2O$ à 110^0 et les perdent à 150^0 ; à une température bien inférieure à celle où ils commencent à se déshydrater, la biréfringence disparaît et le corps devient réellement cubique.

Copaux (6) a retrouvé exactement la même composition et la même forme cristalline pour le cobalt-III-trioxalate de potassium et de sodium.

Ces combinaisons si curieuses établissent un rapprochement très net entre l'aluminium, le chrome, le cobalt et le ruthénium. Des essais qualitatifs m'ont permis de constater que l'analogie s'étend aussi au rhodium et à l'iridium. Bien que les oxalates complexes potassiques de ces trois derniers métaux s'écartent de ceux des trois premiers, les sels potassicosodiques sont du même type pour les six éléments et, cette fois, c'est le fer qui s'éloigne de la série.

Ruthénium-III-trioxalate d'argent.

2 g. 82 (soit 0,005 mol.-g.) de ruthénium-III-trioxalate de potassium, bien exempt de chlorure de potassium, dis-

sous dans 10 cm³ d'eau ont été additionnés goutte à goutte d'une solution de 2 g. 55 de nitrate d'argent (soit 0,015 mol.-gr) en 10 cm³ d'eau; chaque goutte a produit un précipité cailleboté clair qui s'est redissous, remplacé bientôt par un précipité cristallin jaune verdâtre; j'ai recueilli ainsi 3 g. 53 de produit sec.

Analyse : la réduction dans l'hydrogène a toujours été accompagnée d'une décomposition explosive; tout le métal était projeté, même avec un chauffage progressif et modéré; en vain ai-je couvert la nacelle d'une feuille de platine ou dilué la substance dans une matière inerte; l'analyse n'a pu être faite que par voie aqueuse en traitant une suspension du sel par de l'acide chlorhydrique normal; l'argent était dosé sous forme de chlorure d'argent et celui-ci, recueilli dans ces conditions, avait perdu la propriété de devenir violet à la lumière; M. Delépine a observé la même propriété pour le chlorure d'argent précipité en présence de rhodium ou d'iridium; le potassium et le ruthénium ont été dosés dans la solution par concentration, calcination et réduction dans l'hydrogène.

0 g. 3458 de subst. séchée à l'air ont perdu à 100° : 0 g. 0280, soit 8,09 o/o; 0 g. 3484 ont perdu à 100° : 7,54 o/o. Trouvé : Ru : 13,72; Ag : 36,92; K : 2,6 o/o; calculé pour $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{Ag}^3, 3\text{H}^2\text{O}$: Ru : 13,68; Ag : 43,54; pour $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]^{12}\text{KAg}^5, 6\text{H}^2\text{O}$: Ru : 14,34; Ag : 38,07; K : 2,75; H^2O : 7,61 o/o.

La substance obtenue était donc voisine de



mais n'avait pas exactement cette composition.

J'ai recommencé la préparation en employant une proportion double de sel d'argent, versant la solution de ruthénium-III-trioxalate dans la solution argentique; les cristaux séparés ont été maintenus plusieurs heures au contact de l'eau pure, lavés ainsi à plusieurs reprises; le produit lavé

finalement à l'alcool et à l'éther et séché à l'abri de la lumière contenait 39,37 o/o d'argent. Une préparation analogue, où j'ai utilisé six fois la quantité théorique d'argent, lavé six fois le sel obtenu avec de l'eau, a donné finalement un sel à 39,39 o/o d'argent. Il est donc impossible de parvenir au sel triargentique par double décomposition entre le sel potassique et le nitrate d'argent. Le dosage d'argent dans les précipités obtenus laisse penser qu'il ne se forme même pas le composé défini $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]^{2-} \text{KAg}^5, 6\text{H}^2\text{O}$, mais plutôt des cristaux mixtes $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3](\text{K}, \text{Ag})^3, 3\text{H}^2\text{O}$, ce qui est une nouvelle raison de croire à l'existence d'un trihydrate du ruthénium-III-trioxalate de potassium.

Sels analogues au ruthénium-III-trioxalate d'argent.

Un chrome-III-trioxalate triargentique a été obtenu ; il est hydraté d'après Lapraik (24) et cristallisé avec $6\text{H}^2\text{O}$ selon Kistiakowsky (22).

Gialdini (15) et Zambonini (49) ont décrit un iridium-III-trioxalate triargentique, monoclinique, avec trois molécules d'eau ; le dosage d'argent correspond parfaitement à la formule d'un sel triargentique même pour le sel préparé par décomposition entre le sel potassique et le nitrate d'argent. Gialdini a noté qu'il explose à $145\text{--}150^\circ$ avec une extrême violence.

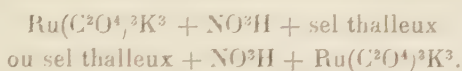
Dans une double décomposition analogue entre le cobalt-III-trioxalate de potassium et le nitrate d'argent, Kranig (23) a obtenu un sel de composition $[\text{Co}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^{0,5}\text{Ag}^{2,5}, 3\text{H}^2\text{O}$, composition qui resterait la même avec un excès de nitrate d'argent ; Kranig lui attribue quatre molécules d'eau, mais ses dosages correspondent à trois molécules.

M. Delépine (11) n'a pu obtenir une substitution complète de l'argent au potassium avec le rhodium-III-trioxalate ; il a recueilli un sel voisin de la composition $[\text{Rh}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^{0,5}\text{Ag}^{2,5}, 3\text{H}^2\text{O}$; mais il considère aussi que l'on ne s'arrête pas d'une

façon nette à un sel dans lequel le rapport de l'argent au potassium est exactement 5, car l'emploi d'un grand excès de nitrate d'argent lui a donné le sel $[\text{Rh}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{Ag}^{2.52}\text{K}^{0.17}, 3\text{H}^2\text{O}$; il est fort curieux de voir que ce phénomène se retrouve, d'après le même auteur, pour le *l*-iridotrioxalate potassico-argentique et pour les rhodium-III-dichlorodioxalates potassico-argentiques.

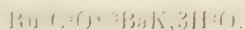
Ruthénium-III-trioxalate de thallium.

2 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium en solution aqueuse saturée ont été versés dans une solution saturée neutre d'acétate de thallium préparée à partir de 5 g. de carbonate de thallium; immédiatement un précipité brun verdâtre est apparu; en quelques secondes il s'est transformé en une masse visqueuse, puis rapidement en un précipité noirâtre. Le produit, lavé longtemps à l'eau, renfermait encore un peu de potassium. La teneur en ruthénium était de 7,5 o/o et le rapport $\text{Tl} : \text{Ru} = 4,4$. La double décomposition n'a donc pas donné un produit défini, mais un produit d'altération du ruthénium-III-trioxalate potassicothalleux; traité par l'acide nitrique de densité 1,12, il est passé en solution avec une coloration rouge intense un peu violacée, tout à fait différente de celle qu'on obtient avec les mélanges :



On ne connaît que deux métal-III-trioxalates trithalleux : $[\text{Al}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{Tl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{Tl}^3, 2\text{H}^2\text{O}$, bien cristallisés, obtenus par Wyrouboff (48).

Ruthénium-III-trioxalate de baryum et de potassium :



L'action d'un sel de baryum sur le ruthénium-III-trioxalate de potassium ne libère pas d'oxalate de baryum, mais

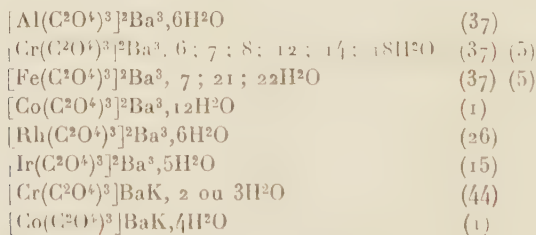
conduit à des précipités de ruthénium-III-trioxalates où le baryum remplace plus ou moins complètement le potassium. J'ai obtenu un sel mixte mieux défini que le sel mixte potas-sico-argentique en opérant de la façon suivante :

4 g. de chlorure de baryum cristallisé ont été finement broyés et sur la poudre j'ai versé une solution de 5 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium triclinique dans 15 cm³ d'eau; la pâte a été triturée vivement, le précipité essoré, lavé à l'eau à trois reprises, puis à l'alcool et à l'éther. Le produit était une poudre jaune verdâtre, amorphe, très peu soluble à froid, un peu soluble à chaud dans l'eau; la solution s'altérait rapidement par chauffage en donnant un produit brunâtre, sans précipitation d'oxalate de baryum. La composition correspondait à la formule $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{BaK}, 3\text{H}^2\text{O}$, à peu près.

Analyse :

0 g., 3773 subst. séchée à l'air; trouvé o/o : Ru : 16,90; Ba : 23,45; K : 6,3; H²O perte en 3 heures à 110° : 2,75. Calculé pour $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{BaK}$, 4H²O : Ru : 16,5; Ba : 22,4; K : 6,3; pour $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{BaK}, 3\text{H}^2\text{O}$: Ru : 17,06; Ba : 23,05; K : 6,6; 3H²O : 9,05 o/o.

Il est difficile d'apprécier l'analogie des métal-III-trioxalates d'après les sels barytiques; leur hydratation, et probablement leur composition réelle, varie beaucoup avec les circonstances de la préparation. On a décrit :



Copaux (6) a observé aussi des proportions variables de baryum et de potassium dans les précipités obtenus avec le chlorure de baryum et le cobalt-III-trioxalate de potassium.

Essai d'isolement de l'acide ruthénium-III-trioxalique.

L'hydroxyde de ruthénium-IV se dissout assez bien dans une solution d'acide oxalique : 0 g. 60 d'hydroxyde et 0 g. 60 d'acide oxalique : cristallisé soumis à l'ébullition en 10 cm³ d'eau ont donné en une demi-heure un liquide ayant la couleur des solutions de ruthénium-III-trioxalates, mais la couleur passa rapidement au brun foncé et des lamelles noirâtres précipitèrent; en ajoutant 3 cm³ d'alcool et faisant bouillir avec un réfrigérant à reflux, j'ai fait disparaître ces lamelles et la solution a repris la couleur correspondant à un acide ruthénium-III-trioxalique. Avec le liquide filtré, évaporé au-dessus d'acide sulfurique concentré dans une atmosphère d'hydrogène, je n'ai pu obtenir d'acide ruthénoxalique vert bien défini. Cette méthode ne convient donc pas à la préparation des ruthénium-III-trioxalates; elle a permis à Gialdini (15) d'obtenir les iridium-III-trioxalates; la transformation du dioxyde est alors beaucoup plus lente et demande 40 heures de chauffage.

Sel double du ruthénium-III-trioxalate de potassium avec le chlorure de potassium :



Dans la préparation du ruthénium-III-trioxalate de potassium, ce sel apparaît d'abord en beaux cristaux rhomboédriques qui contiennent du chlorure de potassium; lorsqu'on les fait recristalliser dans l'eau, on n'obtient d'abord que les cristaux tricliniques qui ont été décrits; à la fin de la cristallisation la forme rhomboédrique reparait; celle-ci ne recristallise d'emblée que si la solution contient une certaine quan-

tité de chlorure de potassium, environ une partie pour trois parties de ruthénium-III-trioxalate de potassium; c'est le chlorure de potassium formé dans la préparation, ou accumulé dans les eaux-mères à la recristallisation, qui provoque la transformation des prismes tricliniques en rhomboèdres.

Analyse :

0 g. 3718 rhomboèdres recristallisés en présence de chlorure de potassium et séchés à l'air : trouvé 0/o : Ru : 17,07 ; K : 23,18 ; Cl : 3,04 ; calculé pour $2\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3, \text{ClK}, 8\text{H}^2\text{O}$: Ru : 17,18 ; K : 23,10 ; Cl : 2,99.

Hydratation : 0 g. 4222 de rhomboèdres finement pulvérisés et séchés à l'air ont perdu 0,0456 gr., soit 10,80 0/o en deux jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré ; en 6 jours la perte a atteint 0 g. 0481, soit 11,39 0/o et ne s'est pas accrue dans les 8 jours suivants ; après 6 heures à 150°, la perte totale s'est élevée à 0 g. 0514, soit 12,17 0/o ; calculé pour $7\text{H}^2\text{O}$: 10,63, pour $8\text{H}^2\text{O}$: 12,15 0/o. Le résidu de la dessiccation à 150° a donné Ru : 17,10 ; Cl : 3,05 0/o du sel primitif.

Les rhomboèdres ont donc la composition $2\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3, \text{ClK}, 8\text{H}^2\text{O}$; la majeure partie de leur eau s'élimine facilement ; les dernières fractions ne s'échappent que lentement à 150° ; je rappelle que le ruthénium-III-trioxalate de potassium cristallise sans chlorure avec $9\text{H}^2\text{O}$ pour deux atomes de ruthénium ; la dernière molécule d'eau y persiste à 150°, l'avant-dernière est éliminée lentement à 150° ; 8 molécules d'eau paraissent jouer le même rôle dans les deux sels et le chlorure de potassium serait équivalent à la neuvième molécule d'eau. Dans une série toute différente, on voit une molécule de sulfate de potassium remplacer une molécule d'eau d'un sulfate de la série magnésienne et transformer par exemple $\text{SO}^4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$ en $\text{SO}^4\text{Mg}, \text{SO}^4\text{K}^2, 6\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel double ne se formant pas dans une solution qui renferme les deux sels dans le rapport théorique, il n'est point surprenant de constater que le chlore de la combinaison

n'est pas dissimulé; celui-ci précipite en totalité par le nitrate d'argent dans une solution nitrique où le ruthénoxalate ne précipite pas.

Les rhomboédres ont la même couleur que les cristaux tricliniques; ils sont constitués avec les faces p , e^1 et a^1 et sont aplatis en général suivant a_1 qui est un triangle bien développé entouré de 3 faces p rectangulaires ou carrées; on peut obtenir aisément de beaux rhomboédres basés ayant plus de 1 cm. de diamètre.

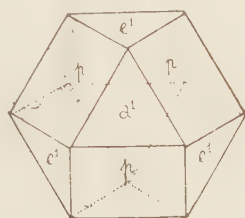


Fig. 2.

*Sels doubles des rhodium- ou iridium-III-
trioxalates de potassium.*

Les rhomboédres ci-dessus sont isomorphes des combinaisons de même formule obtenues avec le rhodium ou l'iridium; celle du rhodium a été décrite par M. Delépine (11) et son étude cristallographique a été faite par Duffour (13); celle de l'iridium a été entrevue par Vèzes, puis Duffour, mesurée par Dufet (voir 13) et sa véritable nature reconnue par M. Delépine (9). Pour les trois combinaisons, les faces sont identiques, les angles très voisins, les conditions de formation similaires: seules les couleurs diffèrent nettement: verte, rouge, jaune.

Je me suis demandé si ce rôle curieux du chlorure de potassium pouvait être tenu par d'autres sels; le choix est limité aux sels non ionisés et aux sels de potassium; le chlo-

rure de sodium donne aussi des cristaux de symétrie élevée (voir p. 141) mais par substitution partielle du sodium au potassium. M. Delépine a observé que le bromure ou l'iodure ne pouvaient remplacer le chlorure dans la combinaison de l'iridium et que l'iridoxalate racémique seul peut donner un sel double. J'ai constaté que des combinaisons analogues ne pouvaient être obtenues avec le fluorure, le bromure, l'iodure, le cyanure et le sulfate de potassium et les rhodium- ou ruthénium-III-trioxalates de potassium ; on n'obtient pas davantage de sels doubles lorsqu'on fait cristalliser en proportions variées du chlorure de potassium avec les aluminium-, chrome-, fer-, cobalt-III-trioxalates de potassium.

Par contre j'ai pu obtenir un sel double similaire des précédents avec le cyanure mercurique et l'iridium- ou le rhodium-III-trioxalate de potassium.

La combinaison $2[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3, (\text{CN})^2\text{Hg}, 8\text{H}^2\text{O}$ se forme en faisant cristalliser 2 g. 62 d'iridium-III-trioxalate de potassium triclinique et 0 g. 505 de cyanure mercurique dans 4 cm³ d'eau ; elle constitue des rhomboèdres basés, p, a^1, e^1 , limités parfois à p, a^1 , ou p, e^1 , et recristallise de sa solution avec la même forme (trouvé 0/0 : Ir : 24,79 ; Hg : 12,63 ; H²O (à 130°) : 8,33 ; calculé : Ir. : 24,97 ; Hg : 12,94 ; 7H²O : 8,15).

La combinaison du rhodium est semblable à la précédente, mais l'analogie ne peut être étendue au ruthénium par suite d'une altération rapide du ruthénium-III-trioxalate sous l'influence du cyanure ; en 12 heures à la température ordinaire, rapidement à chaud, le mélange se transforme en une masse noire, très soluble dans l'eau, n'abandonnant pas de cristaux de cyanure mercurique. Le fer-III et le cobalt-III-trioxalates de potassium, additionnés de cyanure mercurique, cristallisent toujours isolément.

La grande ressemblance des combinaisons $2[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3, \text{ClK}, 8\text{H}^2\text{O}$ et $2[\text{Rh}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3, (\text{CN})^2\text{Hg}, 8\text{H}^2\text{O}$, est fort

curieuse ; la structure de la seconde pourra être élucidée par l'emploi des rayons X ; on y rencontre, à côté de nombreux atomes à faible poids atomique, 6 atomes de potassium, 2 atomes de rhodium et 1 atome de mercure, dont les poids atomiques sont très différents.

L'analogie dans la série des métallotrioxalates est très étendue puisqu'elle porte sur 13 éléments qui appartiennent à des groupes divers de la classification périodique, comme on le voit d'après le tableau ci-joint ; les éléments qui possèdent des trioxalates complexes sont soulignés d'un trait plein ; quelques éléments qui paraissent susceptibles d'en former sont soulignés d'un trait pointillé. Le type $M(C^2O^4)^3Me^3$ compte plus de représentants que les aluns ; c'est lui qui a la plus forte extension en chimie minérale.

L'analogie est étroite surtout entre les combinaisons du ruthénium, du rhodium et de l'iridium, lorsqu'on met en comparaison les sels potassiques et les sels doubles qu'ils forment avec le chlorure de potassium. D'autre part le ruthénium se rattache à la série : cobalt-chrome-aluminium par les sels sodiques et les sels mixtes potassicosodiques pseudocubiques. L'opposition entre les métal-III-trioxalates de potassium qui cristallisent avec 3 molécules d'eau, et ceux qui cristallisent avec 4 1/2 molécules d'eau n'est que superficielle, puisque dans la série des sels à 4 1/2 molécules d'eau, le complexe irideux et vraisemblablement le complexe ruthéneux ont une forme instable à $3H^2O$.

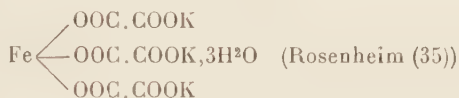
L'étude comparée de divers métal-III-trioxalates permet de pénétrer plus avant dans leur constitution.

Jusqu'en 1910 la plupart des chercheurs se sont contentés de formules dualistiques, telles que :



[illegible]

ou de formules développées comme :



A la suite de Werner, tous les auteurs ont adopté la formule générale $[\text{M}_{\text{III}}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{Me}_1^3, n\text{H}_2\text{O}$; cette formule repose sur l'observation que, dans la plupart des métal-III-trioxalates, les trois groupes oxaliques sont dissimulés aux réactifs des oxalates : ces sels ne sont pas des oxalates doubles ; le métal M_{III} y accompagne toujours les trois groupes oxaliques, constituant avec eux un anion complexe $[\text{M}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]^-$; le métal Me_1 forme trois cations et l'eau est considérée comme de l'eau de cristallisation ; comme les trois groupes oxaliques sont équivalents, l'anion complexe doit être représenté par une figure où ces trois groupes occupent la même position.

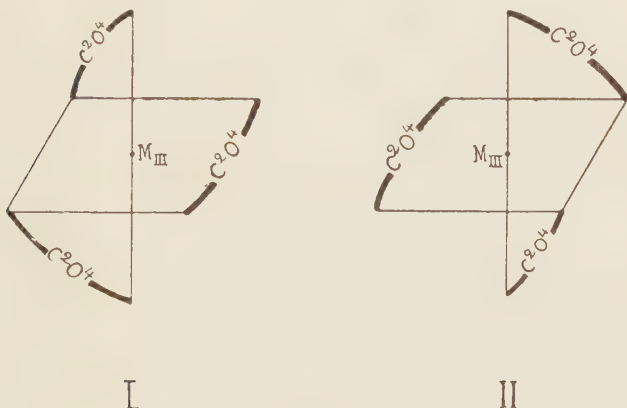


Fig. 3.

Dans la théorie de Werner, lorsque le métal M_{III} est hexacoordonné, c'est-à-dire lorsqu'il forme un ion complexe avec 6 atomes, radicaux ou molécules monocoordinants ou trois groupes dicoordinants, tels que $(\text{C}^2\text{O}^4)^{2-}$, ceux-ci ont leurs

points d'attache aux sommets d'un octaèdre dont le métal M^{III} occupe le centre; si l'on postule en outre avec Werner — ce que l'expérience a toujours vérifié — qu'un groupe oxalique doit être lié à deux sommets contigus de l'octaèdre, l'ion complexe $[M^{III}(C^2O^4)^3]^\ominus$ est représenté par la figure (I) dans laquelle, pour plus de clarté, l'octaèdre est réduit à un schéma.

On reconnaît tout de suite qu'une telle figure n'est pas superposable à son image (II) dans un miroir; d'après le principe de Pasteur, les trioxalates doivent exister sous deux formes antipodes actives sur la lumière polarisée et sous la forme racémique correspondante. Werner ayant réussi à dédoubler plusieurs métal-III-trioxalates, la constitution proposée a trouvé là un appui décisif.

La dissimulation des trois groupes oxaliques ne prouve pas que l'ion complexe est de la forme $[M^{III}(C^2O^4)^3]$ qui laisse de côté les molécules d'eau, et le dédoublement par Werner de métallotrioxalates donne simplement le droit de conclure que l'ion complexe est une figure dissymétrique; l'octaèdre précédent n'est pas la seule figure qui réponde à cette condition géométrique.

Si une partie de l'eau des trioxalates s'élimine facilement, les dernières portions ne sont pas éliminées le plus souvent à 150° et ne partent qu'à une température où la décomposition du sel est notable.

L'étude de la déshydratation du ruthénium-III-trioxalate de potassium a montré par exemple que sur les 9 molécules d'eau qui accompagnent 2 molécules de ruthénium-III-trioxalate, 3 molécules sont plus solidement fixées que les 6 autres et que l'une d'entre elles est encore plus fortement fixée que les 2 autres. Wyrouboff (48) a noté des faits analogues avec l'aluminium-III-trioxalate de potassium et d'ammonium $[Al(C^2O^4)^3]^{2-}Na^3(NH^4)^3, 7H^2O$ et Lowenstein (27) a confirmé les observations de Wyrouboff en les étendant au sel ferrique correspondant. Ces sels perdent 2 molécules

d'eau tout en restant transparents et sans que l'angle des axes optiques varie ; cette déshydratation se fait à tension de vapeur variable. La perte de 4 molécules d'eau sur les 5 restantes change les propriétés optiques du réseau et se fait à tension de vapeur constante. La dernière molécule d'eau n'est pas enlevée sur l'acide sulfurique à 97 o/o (Lœwenstein) ou à 110° (Wyrouboff).

Parmi les très nombreux métal-III-trioxalates décrits, deux seulement sont anhydres : les fer-III-trioxalates de sodium et de potassium, ou de sodium et de rubidium, $[\text{Fe}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]^2\text{NaK}^5$ (ou Rb^5). Wyrouboff a mis en évidence leur résistance très remarquable à la lumière ; elle contraste avec la fragilité des fer-III-trioxalates hydratés qui jaunissent à la lumière avec formation de sel ferreux. Il semble donc, dit Wyrouboff, que ce soit l'eau contenue qui joue le rôle principal dans la décomposition. Si l'on admet, en raison de la dissimulation relative de l'eau, qu'il y a de l'eau de constitution dans l'anion des fer-III-trioxalates hydratés, on conçoit volontiers que l'ion complexe aquo ait une stabilité différente de celle de l'ion complexe anhydre.

Pour attribuer avec certitude une constitution à ces ions complexes hydratés, les données expérimentales n'apportent encore qu'un appui bien faible ; souvent l'hypothèse guide l'expérience ; la suggestion que je vais développer est déjà en accord avec plusieurs faits inexplicés jusqu'ici.

Puisque tous les métal-III-trioxalates syncrystallisent, et que quelques-uns d'entre eux sont dédoublables en inverses optiques, il faut admettre que tous sont susceptibles d'exister aussi sous deux configurations inverses, même ceux pour lesquels le phénomène n'a pu être démontré.

Ceci posé, la figure qui représente chacun des antipodes doit avoir une symétrie assez élevée ; l'octaèdre étant abandonné, la coordinence 8 fait tout de suite penser au cube, avec 2 molécules d'eau sur 2 sommets opposés, les trois groupes oxaliques occupant 3 arêtes non concourantes ; mais

ceci ne saurait être qu'une première approximation ; le cube ne peut représenter un complexe octocoordonné que si tous les groupes coordinaux sont identiques : dans le cas présent, il n'y a aucune raison de supposer que les 2 sommets qui portent les molécules d'eau sont à la même distance du métal central que les 6 sommets porteurs de groupes oxaliques ; une image plus adéquate est celle d'un rhomboèdre plus ou moins voisin du cube ; par raison de commodité, j'adopterai la représentation cubique, mais il faudra tenir compte de cette substitution dans l'évaluation de la symétrie.

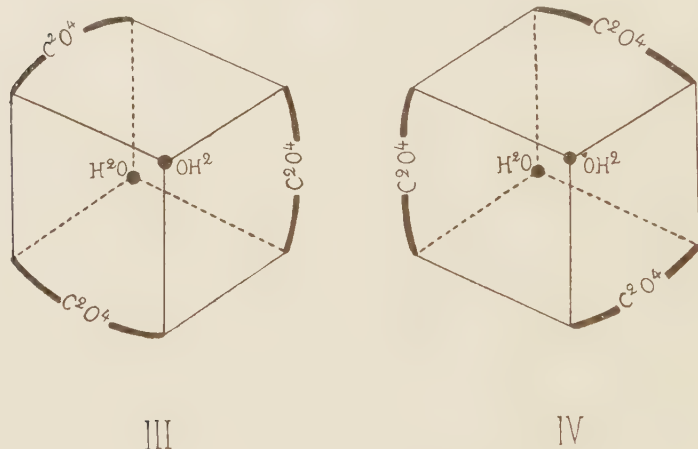
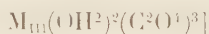


Fig. 4.

La figure adoptée convient aussi bien que l'octaèdre habituel à la représentation de 2 antipodes, puisqu'elle n'est pas superposable à son image spéculaire ; elle est dissymétrique dans le sens de Pasteur, bien qu'elle ait plusieurs éléments de symétrie : un axe ternaire passant par les 2 molécules d'eau, trois axes binaires passant par le milieu des groupes oxaliques et le milieu de l'arête opposée ; la répartition des trois cations autour de cet ion complexe peut respecter cette symétrie ; la figure I d'ailleurs comporte les mêmes éléments de symétrie.

Cette représentation suppose pour la formule



deux autres isomères :

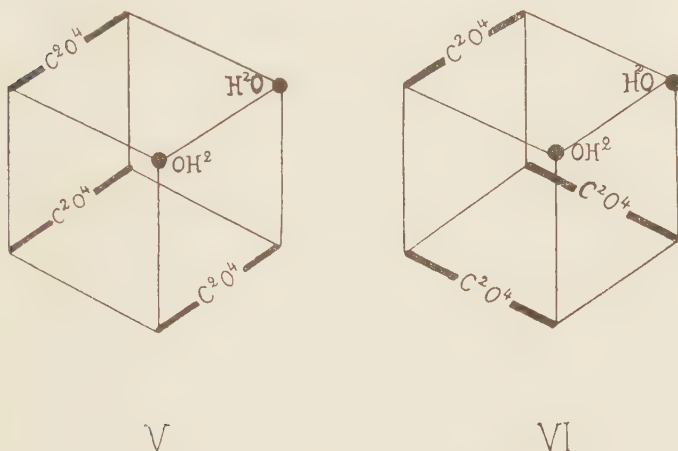


Fig. 5.

et deux seulement, si l'on admet que le groupe oxalique doit être lié à 2 sommets contigus; ces deux dernières figures (qui ne sont plus des rhomboèdres) ont au moins un plan de symétrie et le degré de la symétrie y est plus faible que dans les figures III ou IV; par là s'explique peut-être le fait que l'on n'ait point rencontré de tels isomères dans la préparation des métal-III-trioxalates; l'absence d'une recherche systématique peut aussi être invoquée, car la formation d'isomères *trans* est passée longtemps inaperçue dans la préparation des métal-III-*cis*dichlorodioxalates.

Avec ce modèle la racémisation si fréquente des métal-III-trioxalates actifs s'explique par une simple transposition, à l'intérieur de l'ion, tandis que le modèle octaédrique nécessite un mécanisme assez compliqué.

D'après mon hypothèse, l'hydratation des antipodes doit

être au moins égale à 2 molécules d'eau. Précisément l'iridium-III-trioxalate de potassium actif cristallise avec 2 molécules d'eau (le racémique en a 4 $1/2$) ; les expériences de M. Delépine (9) ne laissent là-dessus aucun doute (eau 0/0 trouvée pour le sel droit : 4,94, pour le sel gauche : 5,36 ; calculée : 5,89). M. Delépine a noté que cette eau n'est pas entièrement chassée à 150° et qu'elle est reprise totalement à l'air. Jaeger (18), il est vrai, attribue aux cobalt-III, rhodium-III, iridium-III-trioxalates de potassium une seule molécule d'eau, mais sans donner aucune indication quant à la quantité d'eau observée et au mode de déshydratation ; la description cristallographique de ses sels montre leur isomorphisme avec le sel de M. Delépine, ce qui a d'ailleurs été vérifié directement (10) ; il faut donc accorder à tous la même hydratation. Werner (44,45) attribue également 1 molécule d'eau aux chrome-III et rhodium-III-trioxalates de potassium, mais ceci d'après la perte à 110° ; dans ces conditions, la couleur du chrome-III-trioxalate se modifie, sans perte du pouvoir rotatoire. Biland (1), élève de Werner, par contre, attribue 3 molécules d'eau au cobalt-III-trioxalate de potassium actif, et 2 au sel de rubidium ; les autres sels actifs, préparés avec des cations hydratables, ne peuvent être pris en considération.

Les cobalt-III, rhodium-III, iridium-III-trioxalates de potassium actifs cristallisent avec une symétrie ternaire, qui, d'après Jaeger (18), est trigonale trapézoédrique (groupe D_3 de la notation Schœnflies) ; la symétrie réelle du cristal comporte donc 1 axe ternaire et 3 axes binaires ; ces éléments de symétrie doivent exister dans la molécule chimique car la symétrie réelle du cristal ne peut réunir que les éléments communs à la symétrie du motif et à celle de la molécule ; elle ne peut donc être supérieure à cette dernière.

La figure I couplée avec une seule molécule d'eau ne peut admettre la symétrie D_3 que dans un motif répartissant sur un triangle équilatéral une molécule de sel à chaque

sommet et au milieu de chaque côté une molécule d'eau ; la représentation que j'ai adoptée pour la molécule de l'un des antipodes d'un métal-III-trioxalate a précisément la symétrie D_3 .

Dans le cristal d'un racémique, les inverses optiques ne sont pas juxtaposés au hasard et en agrégats plus ou moins gros formés chacun d'un seul antipode : les inverses doivent être opposés deux à deux, un même antipode étant réparti sur des plans réticulaires parallèles à ceux de son inverse, sur un réseau analogue au réseau de son inverse et enchevêtré avec celui-ci ; il faut admettre que la cellule élémentaire dans le cristal du racémique comporte un antipode dextrogyre et un antipode lévogyre.

L'ion métal-III-trioxalate racémique peut alors être représenté de la façon suivante : les figures III et IV sont groupées sur leur axe ternaire, ayant en commun un sommet, une molécule d'eau et orientées de telle façon que, des deux figures primitivement opposées, l'une a tourné par rapport à l'autre de 120° autour de l'axe commun.

Les six atomes de potassium se répartissent autour des deux rhomboédres en accord avec la symétrie de ces derniers. Dans un sel à trois molécules d'eau par atome de métal trivalent restent à placer trois molécules, et dans un sel à $4\frac{1}{2}$ H_2O restent six molécules, qui doivent se grouper avec une symétrie ternaire sur laquelle on ne saurait pour le moment apporter plus de précision. Ces six molécules attachées de façon moins ferme correspondraient à celles qui, dans le ruthénium-III-trioxalate de potassium, s'éliminent à froid ; les deux molécules d'eau qui ne partent qu'à 140° sont représentées par les deux molécules terminales ; la molécule centrale est celle qui persiste à 150° ; c'est celle-ci qui paraît être remplacée par le chlorure de potassium dans les sels doubles $2M_{III}(C^2O^4)^3K^3, ClK, 8H_2O$.

Dans cette figure, les axes binaires du rhomboèdre sont disparus, l'axe ternaire persiste ; un plan et un centre de

symétrie et par conséquent un axe d'ordre pair sont apparus.

Dans le cristal des sels potassiques racémiques à $3\text{H}^2\text{O}$, la symétrie est monoclinique prismatique, et comporte donc un centre, un plan et un axe binaire; dans celui des sels potassiques racémiques à $4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, la symétrie est triclinique pinacoïdale et se réduit à un centre; dans les deux cas, elle est bien un sous-groupe de la symétrie de la molécule; le motif cristallin doit réunir plusieurs molécules.

*
* *

En résumé, l'étude de divers ruthénium-III-trioxalates révèle une analogie très étroite entre le ruthénium et le rhodium ou l'iridium d'une part, avec le cobalt, le chrome, l'aluminium ou le fer d'autre part.

Les conditions de déshydratation des métal-III-trioxalates permettent d'affirmer la présence d'eau de constitution dans l'ion complexe; rejetant le modèle octaédrique habituel, j'ai proposé une nouvelle représentation stéréochimique.

CHAPITRE PREMIER

BIBLIOGRAPHIE

1. H. BILAND. Thèse Zürich (1915).
2. A. BÜLTEMANN. *Z. Electrochemie*, 10 (1904), 141.
3. A. BUSSY. *J. Pharm. Chim.*, [2], 24 (1838), 609. — *J. prakt. Chem.*, [1], 16 (1839), 395.
4. R. CHARONNAT. *C. R.*, 178 (1924), 1279.
5. F. W. CLARKE et E. A. KEBLER. *Ber.*, 14 (1831), 36 et 1639.
6. H. COPAUX. *C. R.*, 134 (1902), 1214. *Ann. Chim. Phys.* [8], 6 (1905), 362.
7. H. COPAUX. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 29 (1906), 67.
8. H. CROFT. *Phil. Mag.* [3], 21 (1842), 197.
9. M. DELÉPINE. *C. R.*, 159 (1914), 239; *Bull. Soc. Chim.* [4], 21 (1917), 157.
10. M. DELÉPINE. *Bull. Soc. Chim.* [4], 29 (1921), 656.
11. M. DELÉPINE. *Anal. Soc. esp. Fis. Quim.*, 27 (1929), 485.
12. H. DUFET. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 12 (1889), 466.
13. A. DUFFOUR. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 45 (1922), 48.
14. J. M. EDER et E. VALENTA. *Monatsh.*, 1 (1880), 763.
15. C. GIALDINI. *R. A. L.* [5], 16, II (1907), 551; *Gazz. chim. ital.*, 38, II (1908), 485.
16. T. GRAHAM. *Ann.*, 29 (1839), 1.
17. GRÉGORY (1883), d'après 3) et 8).
18. F. M. JAEGER. *Rec. Trav. chim.*, 38 (1919), 171; *Lectures on the Principle of Symmetry*, 2^e édit., Amsterdam (1920), 274.
19. F. KEHRMANN. *Ber.*, 19 (1886), 3101.
20. F. KEHRMANN. *Ber.*, 20 (1887), 1594.
21. F. KEHRMANN et N. PICKERSGILL. *Z. anorg. Chem.*, 4 (1893), 133.
22. W. KISTIAKOWSKY. *Z. physik. Chem.*, 6 (1890), 97.
23. J. KRANIG. *Ann. Chim.* [10], 11 (1929), 44.
24. W. LAPRAIK. *J. prakt. Chem.* [2], 47 (1893), 305.
25. LA PROVOSTAYE (de). *Ann. Chim. Phys.* [3], 3 (1841), 129.

26. E. LEIDIÉ. *Ann. Chim. Phys.* [6], 17 (1889), 305.
 27. E. LÖWENSTEIN. *Z. anorg. Chem.*, 63 (1909), 69.
 28. MALAGUTI. *C. R.*, 16 (1843), 456.
 29. H. MARSHALL. *J. Chem. Soc.*, 59 (1891), 760.
 30. E. MITSCHERLICH. *Lehrbuch der Chemie* [4^e édit.], II, Berlin (1847), 755.
 31. A. MURMANN et L. ROTTER. *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, 34 (1859), 135, d'après *Jahresber.* (1859), 8.
 32. A. PICCINI et N. BRIZZI. *Z. anorg. Chem.*, 19 (1899), 400.
 33. W. O. RABE et H. STEINMETZ. *Ber.*, 35 (1902), 4447 et *Z. anorg. Chem.*, 37 (1903), 88.
 34. C. RAMMELSBERG. *Ann. Physik.*, 93 (1854), 24.
 35. A. ROSENHEIM. *Z. anorg. Chem.*, 11 (1895), 175 et 225.
 36. A. ROSENHEIM. *Z. anorg. Chem.*, 20 (1899), 281.
 37. A. ROSENHEIM. *Z. anorg. Chem.*, 21 (1899), 1.
 38. P. B. SARKAR. *Ann. Chim.* [10], 8 (1927), 207.
 39. J. SCHABUS, d'après *Jahresber.* (1854), 392.
 40. S. P. L. SÖRENSEN. *Z. anorg. Chem.*, 11 (1895) 1; *Studien over Koboltidoxalater*; Copenhagen (1899).
 41. A. SOUCHAY et E. LENSSEN. *Ann.*, 105 (1858), 245.
 42. W. STORTENBECKER. *Rec. Trav. Chim.*, 32 (1913), 226.
 43. R. WAGNER. *Chem. Zeitung.*, 12 (1888), 1726.
 44. A. WERNER. *Ber.*, 45 (1912), 3061.
 45. A. WERNER. *Ber.*, 47 (1914), 1954.
 46. E. A. WERNER. *J. Chem. Soc.* 51 (1887), 383.
 47. F. WIRTH. *Z. anorg. Chem.*, 87 (1914), 1.
 48. G. WYROUBOFF. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 23 (1900), 65.
 49. F. ZAMBONINI. *R. A. L.* [5], 16, II, 558. *Z. Kryst.*, 47 (1909), 620.
-

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS DES RUTHÉNIUM-III-TRIOXALATES

I

Les métal-III-trioxalates qui présentent des analogies morphologiques évidentes se différencient par leur stabilité ; le mot stable n'est pas pris ici dans le sens thermodynamique et désigne seulement l'aptitude à subsister sans altération loin des conditions d'équilibre vrai. Certains ont une grande robustesse ; les premiers auteurs qui ont étudié les chrome-III-trioxalates ont noté l'absence de précipité avec les sels de calcium, fort surprenante pour des sels doubles. D'autres sont des complexes très imparfaits ; c'est le cas de ceux qui sont formés avec les métaux placés à droite dans la classification périodique de la page 152 ; l'antimoine-III-trioxalate de potassium, d'après les mesures de conductibilité de Dhar (8), se comporte en solution comme un mélange d'oxalate de potassium et d'oxalate d'antimoine ; le seul thallium-III-trioxalate connu manifeste une tendance très marquée à perdre une molécule d'oxalate et à se transformer en thallium-III-dioxalate. Les métal-III-trioxalates appartenant aux colonnes III *a* à VIII, d'après les réactions de double décomposition et les conductibilités de leurs solutions, sont des complexes parfaits ; mais un groupe s'y distingue encore : ceux qui correspondent à la triade Mn-Fe-Co sont fragiles à cause de l'aptitude du métal central à passer de la trivalence à la divalence ; les manganèse-III-trioxalates sont à peine saisissables, les cobalt-III-trioxalates ne peuvent être chauffés ; la lumière

décompose les manganèse-III-trioxalates (9, 13), les fer-III-trioxalates (1, 3, 16) et les cobalt-III-trioxalates (4, 11, 12, 18) avec mise en liberté de gaz carbonique et précipitation d'oxalate manganeux, ferreux ou cobalteux.

Le ruthénium-III-trioxalate de potassium se classe avec les métal-III-trioxalates robustes comme on en peut juger d'après les expériences suivantes.

Conductibilité des solutions de ruthénium-III-trioxalate de potassium.

La conductibilité a été déterminée par la méthode de Kohlrausch en suivant les indications du traité d'Erich Müller. L'eau distillée avait une conductibilité spécifique de l'ordre de 3×10^{-6} ; j'ai préparé une solution de 0 g. 564 de $\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3, 4 \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ en 100 cm^3 à partir de laquelle ont été faites les dilutions; les mesures ont été faites à 14°.

v	100	200	400	800	1 600
λv	266,7	290,6	309,6	324,0	334

ce qui tend vers une conductibilité moléculaire limite correspondant à 4 ions.

Après 24 heures, pour $v = 100$, j'ai trouvé $\lambda v = 265,0$.

Pour $[\text{Fe}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3$	$v = 250$	$\lambda v = 339,6$	(15).
$[\text{Cr}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3$	»	323,7	(14) (15).
$[\text{Al}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3$	»	344,7	(15).

Abaissement cryoscopique dans les solutions de ruthénium-III-trioxalate de potassium.

Poids de sel	Poids d'eau	Δt	Poids moléculaire apparent
1,003 g.	19 g.	0°52	188
0,999 g.	40 g.	0°32	144
0,498 g.	40 g.	0°18	128

Le poids moléculaire du sel anhydre étant 483, il apparaît ainsi que la solution diluée du ruthénium-III-trioxalate de potassium contient 4 ions.

Réactions analytiques. — A l'état sec, le ruthénium-III-trioxalate de potassium se conserve sans altération et même sans efflorescence ; sa solution exposée à la pleine lumière ou pendant six heures à un flux de radiations ultra-violettes ne laisse pas déposer d'oxalate insoluble, ni dégager de gaz carbonique comme le ferait un ferrioxalate ; cette solution peut-être chauffée sans altération pourvu qu'on opère à l'abri de l'air.

L'action d'agents réducteurs énergiques : hydrate d'hydrazine, semicarbazide, phénylhydrazine, formaldéhyde, hydro-sulfite de sodium ne permet pas d'obtenir un précipité d'oxalate ou une combinaison de ruthénium divalent.

La tendance du ruthénium, dans son oxalate complexe, est au contraire à passer à la tétravalence (voir 2^e partie, chapitre III). Les réactifs oxydants altèrent les solutions de ruthénium-III-trioxalates ; le produit obtenu sous l'action de l'air ou du peroxyde d'hydrogène sera étudié plus loin. (Les réactions ont été effectuées, sauf indication contraire, avec une solution de ruthénium-III-trioxalate à 1 o/o).

Le ferricyanure de potassium y développe lentement à froid une coloration verte très stable. L'hypochlorite de sodium produit une coloration brun rougeâtre, puis brun verdâtre, et un précipité noir ; avec un excès de réactif, on obtient une coloration verte, puis jaune et un dégagement de peroxyde de ruthénium ; le précipité noir paraît correspondre à l'hydroxyde de ruthénium-IV et la coloration verte au perruthénate. L'hypobromite de sodium produit une coloration brune, puis, avec un excès, la coloration rouge du ruthénate et la coloration verte du perruthénate.

Le chlorure de calcium, ni à froid, ni à chaud, ne donne de précipité dans une solution diluée neutre de ruthénium-III-trioxalate de potassium, mais par l'action d'un acide, même faible, on peut libérer de l'acide oxalique et obtenir un précipité d'oxalate de calcium ; ainsi 1 g. d'oxalosel, 1 cm³ d'eau, 3 gouttes d'acide acétique et 1 cm³ de chlorure

de calcium à 1 : 5 ne donnent pas de trouble immédiat ; après 5 minutes, un précipité blanc est visible et croît rapidement par ébullition.

L'hydrogène sulfuré n'altère pas à froid la solution de ruthénium-III-trioxalate ; à chaud un précipité noir apparaît et la liqueur reste colorée.

L'acide chlorhydrique concentré déplace les groupes oxaliques lentement à froid, rapidement à chaud, et forme du ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium, de l'acide oxalique et de l'oxalate acide de potassium.

La potasse, qui décompose immédiatement les solutions de fer-III et de cobalt-III-trioxalates en précipitant l'hydroxyde, ne donne une réaction analogue avec le ruthénium-III-trioxalate qu'à chaud et à la faveur d'une intervention de l'oxygène de l'air qui conduit à l'hydroxyde de ruthénium-IV.

L'action de l'ammoniaque et de plusieurs amines sera étudiée dans le chapitre IV de la deuxième partie.

Les solutions de ruthénium-III-trioxalate de potassium sont neutres au tournesol.

Avec le sulfocyanate de potassium au 1/10^e, réactif des sels de ruthénium comme des sels de fer, la solution à 1 o/o de ruthénium-III-trioxalate passe du jaune pâle au jaune d'or, puis au rouge par chauffage ; en présence d'acide chlorhydrique cette coloration vire à l'améthyste et peut alors être extraite par l'éther qui prend une teinte bleue.

Ni l'orthoxyquinoléine, ni les alcoylthiosulfocarbamates, réactifs de nombreux métaux, ne produisent de réaction caractéristique.

Une solution concentrée de ruthénium-III-trioxalate de potassium 1 : 3 ne précipite pas par addition de solutions concentrées de sels de cuivre, zinc, manganèse, cobalt, nickel, mercure-II, fer-II et fer-III.

II

ESSAIS DE DÉDOUBLEMENT DU RUTHÉNIUM-III-TRIOXALATE
DE POTASSIUM EN SES ANTIPODES

La molécule des métal-III-trioxalates est susceptible d'exister sous deux formes inverses optiques (voir page 154); le dédoublement a été réalisé pour les trioxalates où le métal central est l'aluminium (19), le chrome (20), le cobalt (2, 10), le rhodium (10, 22), l'iridium (5, 10); le dédoublement du fer-III-trioxalate de potassium a été tenté sans succès (10, 17, 17 *bis*); celui du ruthénium-III-trioxalate est également souhaitable. La série des métal-III-trioxalates actifs permet en effet de suivre dans un cas idéalement simple l'influence de la constitution chimique sur le signe du pouvoir rotatoire. Les configurations respectives des anions actifs peuvent être connues d'après la règle de Werner (21): dans la précipitation par une même base active de chaque paire d'antipodes, le sel le moins soluble correspond à la même configuration; cette règle a été contestée par Jaeger (10), mais M. Delépine et moi (7) avons montré, par l'utilisation des racémiques actifs, que la règle de Werner était fondée dans l'un des cas en litige. Le remplacement du cobalt par le rhodium, tout le reste de la molécule demeurant sans changement, suffit à renverser le sens du pouvoir rotatoire dans les molécules actives $M(C^2O^4)^3K^3, 2H^2O$ ou $Br^3[Men^3], 2H^2O$; dans les métal-III-trioxalates le remplacement du cobalt par le chrome, celui du rhodium par l'iridium (6) ne produisent pas cette inversion; elle se retrouve par la substitution de l'aluminium au cobalt.

Malgré de nombreux essais, je ne suis pas encore parvenu à isoler un ruthénium-III-trioxalate de potassium actif permettant de classer le ruthénium dans cette série; j'ai cependant mis en œuvre toutes les méthodes utilisées dans le dédoublement des métallotrioxalates et fait varier les techniques.

A. — Essais de dédoublement spontané

Le dédoublement spontané du rhodium-III-trioxalate de potassium a été observé par Werner (22); Jaeger (10) qui le tient pour invraisemblable, aurait par contre observé celui du cobalt-III-trioxalate au-dessus de $13^{\circ}2$; pour ce sel que j'ai manipulé en grande quantité, j'ai effectué une centaine de cristallisations entre 15 et 30° , sans observer jamais l'apparition des cristaux actifs à symétrie ternaire. De même le ruthénium-III-trioxalate, cristallisant dans des conditions variées, a toujours donné les mêmes prismes tricliniques.

B. — Essais de dédoublement par formation d'un racémique actif.

M. Delépine a montré (6) que, dans un racémique ordinaire, l'un des antipodes peut être remplacé par une combinaison homéomère de même configuration. Aux deux racémiques ordinaires $\overset{+}{A}\overset{-}{A}$ et $\overset{+}{B}\overset{-}{B}$ (les signes se rapportent aux configurations, directe et inverse, et non aux sens des pouvoirs rotatoires) correspondent, lorsque les combinaisons A et B sont homéomères, deux racémiques actifs $\overset{+}{A}\overset{-}{B}$ et $\overset{-}{A}\overset{+}{B}$. Si, en outre, les combinaisons actives A ou B ne peuvent syncristalliser avec le racémique ordinaire et si les racémiques sont isomorphes, une solution qui contient le racémique $\overset{+}{A}\overset{-}{A}$ et la combinaison active $\overset{+}{B}$ doit donner des cristaux mixtes ($m\overset{+}{B}\overset{-}{A}$, $n\overset{+}{A}\overset{-}{A}$) et des cristaux mixtes ($p\overset{+}{A}$, $q\overset{+}{B}$). Les premiers seront isomorphes avec les racémiques ordinaires et les seconds isomorphes avec la combinaison active $\overset{+}{B}$. Ceci suppose encore que, dans les conditions de l'expérience, les

combinaisons actives ne se racémisent pas et naturellement ne s'altèrent pas. Si les antipodes $\overset{+}{A}$ ou $\bar{A}$ se racémisent, les cristaux mixtes ($p\overset{+}{A}$, $q\overset{+}{B}$) ne pourront pas être isolés, mais les cristaux mixtes ($m\overset{+}{B}\bar{A}$, $n\overset{+}{A}\bar{A}$) peuvent se former, l'antipode $\overset{+}{B}$ entraînant dans le cristal $\bar{A}$ qui échappe à l'action racémisante du solvant. L'isolement de cristaux isomorphes du racémique et doués de pouvoir rotatoire démontre la possibilité pour la substance $\overset{+}{A}\bar{A}$ d'être dédoublée en deux inverses optiques. C'est ce qu'on observe avec le ruthénium-III-trioxalate de potassium racémique et l'iridium-III-trioxalate de potassium actif.

1 g. 840 de $(d + l) 2\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3, 9\text{H}_2\text{O}$ et 0 g. 9945 de $d\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3, 2\text{H}_2\text{O}$, soit deux molécules du premier pour une du second, ont été dissous dans 6 cm³ d'eau; la solution, abandonnée à l'évaporation lente, a fourni trois récoltes de cristaux :

1° Un gros cristal triclinique (0 g. 925); 0 g. 15 en 12 cm³ sous 2 dm. ont donné $\rho_D = + 0^{\circ}51$, soit $[\alpha]_D = + 20^{\circ}4$ (à 18°).

2° De gros cristaux, en apparence monocliniques, (1 g. 072) ressemblant au fer-III-trioxalate de potassium, transparents dans leur eau-mère et s'opacifiant immédiatement à l'air; 0 g. 8742 ont perdu en six jours dans le vide sulfurique 10,20 o/o de leur poids; 0 g. 0844 de sel effleuri, non desséché, en 10 cm³ sous 2 dm. ont donné $\rho_D = + 0^{\circ}33$, soit $[\alpha]_D = + 19^{\circ}7$; il s'agit ici vraisemblablement de la forme monoclinique à 3H₂O des racémiques (voir page 135).

3° Un gros cristal triclinique à faces très réfléchissantes (0 g. 38); 0 g. 1163 en 10 cm³ sous 2 dm. ont donné $\rho_D = + 0^{\circ}65$ soit $[\alpha]_D = + 27^{\circ}9$; 0 g. 2605 ont perdu en 2 heures, à 100°, 0 g. 0231 et perdaient encore de l'eau à température plus élevée. Trouvé : (Ru + Ir) : 22,26; K : 19,65 o/o; calculé pour $[\{ \text{Ru}^{0,66}\text{Ir}^{0,34} \} (\text{C}^2\text{O}^4)^3] \text{K}^3, 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:

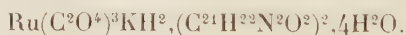
(Ru + Ir) : 22,31 ; K : 19,71 o/o. Du poids moléculaire 595 on déduit un pouvoir rotatoire moléculaire + 166° ; le pouvoir rotatoire moléculaire pour le sel d'iridium pur à 2H²O est + 502° d'après M. Delépine, + 506° selon Jaeger ; le pouvoir rotatoire moléculaire calculé d'après la teneur en iridium du sel mixte est 182° ; l'écart avec la valeur trouvée peut tenir à une petite erreur sur le rapport Ir : Ru, et aux erreurs provenant des mesures polarimétriques assez difficiles sur ces solutions très absorbantes. L'absence de cristaux isomorphes de l'oxalate actif, l'absence de rotation propre du ruthénotrioxalate dans la solution du racémique mixte, concordent pour faire admettre que le ruthénium-III-trioxalate de potassium se racémise facilement en solution. La racémisation, très rapide pour le sel de chrome (20), est notable avec le sel de cobalt (2) et celui d'aluminium (19) ; sa vitesse est très faible pour le sel d'iridium (5, 6).

C. — Cristallisation fractionnée des ruthénium-III-trioxalates de bases actives.

J'ai examiné les sels de quinine, quinidine, brucine et surtout de strychnine : je décrirai seulement les essais relatifs à ces derniers.

On peut utiliser les sels potassicodistrychniques qui ont servi pour le dédoublement des chrome-III- (10, 20) et cobalt-III-trioxalates (2), ou les sels tristrychniques qui ont permis de dédoubler les aluminium-III- (19), chrome-III- (10, 20), cobalt-III- (2, 10), rhodium-III- (22) et iridium-III-trioxalates (5, 10).

Ruthénium-III-trioxalate potassicodistrychnique



Ce sel a été obtenu à partir du ruthénotrioxalate potassicobarytique ; par addition de la quantité théorique d'acide sul-

furique dilué, légère ébullition et séparation du sulfate de baryum, on prépare une solution d'acide $\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{KH}^3$; cette solution a été ajoutée à la quantité théorique de strychnine dissoute dans l'alcool à 96° au bain-marie; rapidement un précipité abondant s'est déposé en houppes cristallines.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1825; perte en 2 heures à 120° : 5,7 o/o; trouvé : Ru : 8,71; K : 3,28 o/o; subst. : 0 g. 2338; trouvé : strychnine (par déplacement à l'ammoniaque, extraction à l'éther-chloroforme et pesée) : 57,6 o/o; calculé pour la formule ci-dessus : Ru : 8,87; K : 3,40; strychnine : 58,2; 4H²O : 6,28; 3H²O : 4,7 o/o.

Le sel a donc vraisemblablement quatre molécules d'eau. Les sels analogues de chrome et de cobalt ont aussi quatre molécules d'eau (2, 10, 20).

La cristallisation fractionnée dans l'acétone aqueuse (1 : 1) n'a pas permis de séparer ce sel lévogyre en deux fractions ayant des pouvoirs rotatoires nettement différents.

Ruthénium-III-trioxalate tristrychnique



5 g. 64 de ruthénium-III-trioxalate de potassium (1/100 de molécule) et 12 g. 8 de sulfate de strychnine (3/100 de molécule) ont été dissous séparément dans 15 fois leur poids d'eau bouillante; la solution du premier versée dans celle du second a produit un abondant précipité cristallin, au total 18 g. 1.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2077; perte en 2 heures à 120° : 12,51 o/o; trouvé : Ru : 6,31; subst. : 0 g. 3000; trouvé : strychnine : 63,5; calculé pour la formule ci-dessus : Ru : 6,40; strychnine : 63,2 o/o; 12H²O : 13,6; 11H²O : 12,51 o/o.

Comme les ruthénium-III-trioxalates retiennent toujours de l'eau à 120°, la formule à 12H²O est plus vraisemblable que la formule à 11H²O. 12 molécules d'eau ont été attribuées aux sels correspondants d'aluminium (19), de cobalt (2). Jaeger a trouvé 2H²O pour le sel ferrique (10). Le sel de rhodium de la série *d* cristallise avec 2H²O et celui de la série *l* avec 9H²O (22). Le sel d'iridium (5) cristallise en aiguilles avec 2,5H²O qui se transforment à la longue en prismes courts à 4H²O ; Jaeger (10) attribue 3,5H²O au sel dextrogyre et 3H²O au sel lévogyre. Ici le ruthénium s'écarte nettement du rhodium et de l'iridium.

La cristallisation fractionnée de ce sel dans l'eau ou dans l'acétone aqueuse (1 : 1) n'a pas permis de séparer ce sel lévogyre en deux fractions ayant des pouvoirs rotatoires nettement différents pour la radiation jaune du sodium et les principales radiations de l'arc au mercure. Par recristallisation d'une solution bouillante, on obtient en premier lieu de fins cristaux feutrés, puis ensuite des lamelles brillantes ; cependant leur pouvoir rotatoire est pratiquement le même, par exemple dans l'acétone aqueuse à 18° : $[\alpha]_D = -17^0$ pour les premiers, -19^0 pour les suivants ; le pouvoir rotatoire de ce sel rapporté à la strychnine seule serait -19^0 .

Il est d'ailleurs impossible, avec ce sel comme avec le sel distrychnique, de poursuivre la cristallisation fractionnée : ces sels s'altèrent en solution diluée, et, après trois ou quatre cristallisations, leur couleur jaune verdâtre est devenue plus ou moins brunâtre, et les rendements s'abaissent très vite. On peut d'ailleurs régénérer le sel primitif pur en chauffant le sel altéré avec une petite quantité d'acide oxalique pendant 2 heures à 130°.

Pour éviter l'altération provoquée par le chauffage, j'ai cherché à réaliser le fractionnement à froid.

a) J'ai dissous le sel cristallisant en premier lieu (2 g) dans un mélange de chloroforme (20 cm³) et de méthanol (3 cm³) qui donne aisément une solution parfaite, alors que le sel se

dissout mal dans les solvants séparés. L'addition d'éther ordinaire permet une précipitation fractionnée; j'ai obtenu ainsi un sel qui cristallisait avec du chloroforme (probablement 3 molécules de chloroforme); il n'en perdait qu'un tiers environ en 4 heures à 120° ; il fallut l'humecter d'eau et chauffer longtemps à 125° pour chasser tout le chloroforme; cette propriété bien connue pour la strychnine libre ne paraît pas avoir été signalée pour ses sels. Les différentes fractions avaient des pouvoirs rotatoires très voisins.

b) J'ai agité sur une machine à secousses 10 g. du sel cristallisant en premier lieu avec 100 cm³ d'eau; après 2 heures de contact à une température voisine de 20° , la solution était séparée, un échantillon de la partie insoluble était prélevé, et le traitement renouvelé; je déterminais la teneur en sel de la solution et le pouvoir rotatoire de la partie insoluble; aucune variation systématique n'a été mise en évidence. Le produit resté insoluble après 8 traitements et très peu altéré a été traité par deux parties d'eau et 3 molécules d'iodure de potassium qui ont précipité la strychnine à l'état d'iodure de strychnine; la solution concentrée a donné des cristaux tricliniques de ruthénium-III-trioxalate de potassium inactif.

..

Les ruthénium-III-trioxalates sont donc des complexes parfaits; à l'encontre des fer-III-trioxalates, ils n'ont aucune tendance à se transformer en complexes du métal divalent.

La syncristallisation du ruthénium-III-trioxalate avec l'iridium-III-trioxalate dextrogyre de potassium démontre la possibilité pour les ruthénium-III-trioxalates d'exister sous deux formes inverses optiques; le dédoublement de ruthénium-III-trioxalates de bases actives par différentes méthodes a été tenté; il a échoué; cet insuccès paraît dû à la racémisation très rapide de l'ion complexe en solution aqueuse; par là le ruthénium se rapproche du fer, du chrome et de l'aluminium et s'éloigne du rhodium et de l'iridium.

CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE

1. A. J. ALMAND et W. W. WEBB. *J. Chem. Soc.*, 132 (1929), 1518 et 1531.
 2. H. BILAND. Thèse Zürich (1915).
 3. A. BUSSY. *J. Pharm. Chim.*, [2], 24 (1838), 609.
 4. H. COPAUX. *Ann. Chim. Phys.* [8], 6 (1905), 562.
 5. M. DELÉPINE. *C. R.*, 159 (1914), 239; *B. S. C.* [4], 21 (1917), 157.
 6. M. DELÉPINE. *C. R.*, 172 (1921), 1049; *B. S. C.* [4], 29 (1921), 656.
 7. M. DELÉPINE et R. CHARONNAT. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 53 (1930), 73.
 8. N. R. DHAR. *Z. anorg. Chem.*, 80 (1913), 43.
 9. J. C. GOSH et A. N. KAPPANNA. *J. indian. Chem. Soc.*, 3 (1926), 127.
 10. F. M. JAEGER. *Rec. Trav. chim.*, 38 (1919), 171.
 11. F. M. JAEGER et G. BERGER. *Rec. Trav. chim.*, 40 (1921), 153.
 12. F. KEHRMANN. *Ber.*, 19 (1886), 3101.
 13. F. KEHRMANN. *Ber.*, 20 (1887), 1594.
 14. W. KISTIAKOWSKY. *Z. physik. Chem.*, 6 (1890), 97.
 15. A. ROSENHEIM. *Z. anorg. Chem.*, 11 (1895), 225 et 20 (1899), 296.
 16. C. SCHAPER. *Z. phys. Chem.*, 72 (1910), 308.
 17. W. THOMAS. *J. Chem. Soc.*, 119 (1921), 1140.
 - 17 bis. W. THOMAS et R. FRASER. *J. Chem. Soc.*, 123 (1923), 2973.
 18. J. VRANEK. *Z. Elektrochemie*, 23 (1917), 336.
 19. W. WAHL. *Ber.*, 60 (1927), 399.
 20. A. WERNER. *Ber.*, 45 (1912), 3061.
 21. A. WERNER. *B. S. C.*, (4) 11 (1912). Conf. pag. de 1 à xxiv.
 22. A. WERNER. *Ber.*, 47 (1914), 1954.
-

CHAPITRE III

PRODUIT INTERMÉDIAIRE ET PRODUIT D'ALTÉRATION DANS LA PRÉPARATION DU RUTHÉNIUM-III-TRIOXALATE DE POTASSIUM

La transformation de l'aquopentachlorosel en trioxalosel se fait de la même façon pour l'iridium, le rhodium, et le ruthénium, mais la vitesse de la réaction diffère notablement d'un métal à l'autre ; à 130°, 8 à 10 heures de chauffage sont nécessaires pour le sel d'iridium (M. Delépine (2)) tandis que 2 heures et demie suffisent pour le sel ruthéneux ; à la température du bain-marie bouillant, l'introduction de trois groupes oxaliques dans l'anion complexe exige plus de 50 heures pour le sel irideux, une vingtaine d'heures pour le sel ruthéneux, 2 heures environ pour le sel de rhodium (M. Delépine (6)). Avec le sel d'iridium, à défaut d'un chauffage suffisant, la substitution paraît limitée à deux groupes oxaliques et donne un iridium-III-dichlorodioxalate $[\text{IrCl}_2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}$ (Vèzes (15), Vèzes et Duffour (16)) qui existe sous deux formes isomériques : *cis* (la plus abondante) et *trans* (M. Delépine (4)) ; l'introduction des deux premiers groupes oxaliques est d'ailleurs très rapide puisqu'elle est complète en 10 minutes à 130° (4) ; il faut s'adresser à l'iridium-IV-hexachlorure sodique et ne chauffer que quelques instants pour limiter la substitution à un groupe oxalique (Duffour (8,9)). Avec le rhodium-III-aquopentachlorure de potassium, la substitution passe aussi par le dichlorodioxalate intermédiaire qui est atteint en 1/2 heure à 100° (6).

Le ruthénium-III-aquopentachlorure de potassium, traité

par l'oxalate neutre de potassium conduit de même en premier lieu au ruthénium-III-dichlorodioxalate de potassium ; on obtient plus sûrement ce dernier en employant deux molécules d'oxalate neutre de potassium par atome de ruthénium suivant l'équation :



Ruthénium-III-dichlorodioxalate de potassium :



10 g. de $[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^3]\text{K}^2$ pur et 10 g. d'oxalate neutre de potassium ont été dissous chacun dans 50 cm³ d'eau distillée ; aussitôt le mélange des solutions, la couleur rouge de la première est passée au brun ; une demi-heure de chauffage au bain-marie bouillant n'a guère modifié la coloration. Le produit de la réaction évaporé dans le vide a donné 5 g. de cristaux bruns, qui ont été séparés du chlorure de potassium par l'action ménagée de l'eau ; les cristaux bruns, quoique très solubles, ne se dissolvent que très lentement dans l'eau ; l'alcool les précipite de leur solution aqueuse.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2527 ; perte nulle en 2 heures à 120° ; trouvé 0/0 : Ru : 20,93 ; Cl : 14,52 ; K : 24,10 ; subst. : 0 g. 3603 ; trouvé 0/0 : perte en 1 heure à 140° : 2,14 ; Ru : 21,04 ; Cl : 14,46 ; K : 24,50 ; calculé pour $[\text{RuCl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$: Ru : 21,01 ; Cl : 14,65 ; K : 24,24 ; H²O : 3,72 0/0.

Les cristaux du ruthénium-III-dichlorodioxalate de potassium ont exactement le même aspect et à peu près la même couleur que les combinaisons correspondantes du rhodium et de l'iridium (isomères *cis*) ; les trois sels forment des petits prismes groupés en mamelons et en croûtes ; leurs extrémités sont toujours arrondies ; d'après l'étude cristallographique de Dufet (7) pour la combinaison *cis* de l'iridium,

ce sont des prismes monocliniques. Comme l'iridium-III-dichlorodioxalate de potassium, la combinaison du ruthénium déflagre à température peu élevée.

La solution aqueuse du ruthénium-III-dichlorodioxalate de potassium donne par évaporation des cristaux cubiques de chlorure de potassium et des cristaux différents des cristaux primitifs, correspondant à un nouveau produit très soluble. Les cristaux primitifs ne se reforment que dans une solution presque saturée de chlorure de potassium. Cette instabilité de la combinaison du ruthénium contraste avec la solidité de la combinaison de l'iridium signalée par Duffour (10), solidité d'ailleurs toute relative, puisqu'un chauffage prolongé transforme les combinaisons *cis* de l'iridium ou du rhodium en combinaisons *trans*, et, avec perte de chlorure de potassium, en produit incristallisable (Delépine 4,6).

Cette altérabilité m'a empêché de poursuivre l'isolement du second ruthénium-III-dichlorodioxalate de potassium; les isomères *trans* très solubles, et se formant en petites quantités, sont déjà difficiles à saisir dans la série du rhodium ou de l'iridium; comme ils ont un aspect très différent des isomères *cis*, il n'est pas douteux que l'unique ruthénium-III-dichlorodioxalate de potassium obtenu est la combinaison *cis*.

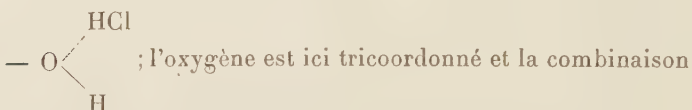
..

L'isomorphisme des ruthénium-, iridium- et rhodium-*cis*-dichlorodioxalates de potassium suppose la présence d'une molécule d'eau dans les trois combinaisons; elle s'y retrouve en effet et dans les trois cas ne part pas à 120°, ne part que lentement à 140°-150°. Fait digne de remarque, cette molécule d'eau se retrouve dans la série des combinaisons :

- I $\text{H}^2\text{O}, [\text{IrCl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}^3$ ou $(\text{NH}^4)^3, \text{Rb}^3, \text{Cs}^3$ Duffour (10).
- II $\text{H}^2\text{O}, [\text{IrCl}^4(\text{C}^2\text{O}^4)]\text{K}^3$ ou $(\text{NH}^4)^3, \text{Rb}^3, \text{Cs}^3$ Duffour (10).
- III $\text{H}^2\text{O}, [\text{IrCl}^6]\text{K}^3$ ou $(\text{NH}^4)^3, \text{Rb}^3, \text{Cs}^3$ Duffour (9), Delépine (3).
- IV $\text{H}^2\text{O}, [\text{RhCl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}^3$ Delépine (6).
- V $\text{H}^2\text{O}, [\text{RhCl}^6]\text{K}^3$ ou $(\text{NH}^4)^3, \text{Rb}^3, \text{Cs}^3$ Duffour (9), Delépine (5).
- VI $\text{H}^2\text{O}, [\text{RuCl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}^3$.
- VII $\text{H}^2\text{O}, [\text{RuCl}^6]\text{K}^3$ ou $(\text{NH}^4)^3$, cf. page 203.

Si dans les combinaisons III, V, VII, cette molécule d'eau s'élimine assez facilement, l'iridium-III-tétrachlorooxalate de potassium ne la laisse échapper que lentement à 170°. Il est difficile de contester que cette molécule d'eau entre dans la constitution de l'ion complexe; mais l'embarras commence dès qu'on cherche à préciser son mode de liaison et je ne puis, sur ce point, qu'avancer des hypothèses.

L'hexacoordination du métal central est sauvegardée si l'on suppose, comme je le démontrerai p. 247, qu'une molécule d'eau et un atome de chlore peuvent occuper la même place de coordination; OH² et Cl sont équivalents à un oxydride ayant fixé une molécule d'acide chlorhydrique



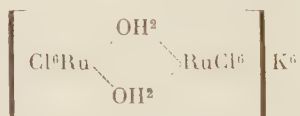
pourra perdre suivant les circonstances, soit de l'eau, soit de l'acide chlorhydrique, soit un chlorure alcalin; c'est effectivement ce qu'on observe.

L'heptacoordination que suppose la formule

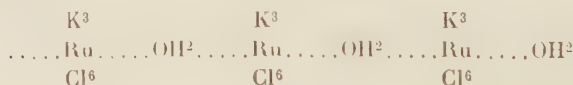


existe peut-être réellement puisque les heptafluotantalate et heptafluoniobate de potassium sont anhydres et bien définis (Zambonini 17).

Mais cette heptacoordination n'est peut-être qu'apparente; l'octocoordination serait réalisée par la condensation de deux ou plusieurs molécules suivant le schéma :



correspondant à deux cubes unis par une arête, ou suivant le schéma :



correspondant, par exemple, à une file de cubes ayant un axe ternaire commun. Cette hypothèse entraînerait pour l'oxygène une tétracoordinence qui paraît exceptionnelle.

..

La substitution de l'oxalate neutre au chlorure de potassium dans l'aquopentachlorosel est réversible; avec trois molécules d'oxalate par atome de ruthénium, la transformation en oxalosel est presque complète, mais le ruthénium-III-trioxalate de potassium chauffé 2 heures à 130° avec un excès de chlorure de potassium perd sa couleur verte, prend une couleur rouge et on peut isoler du produit de la réaction une petite quantité de l'aquopentachlorosel primitif; cette rétrogradation, autant que l'altération du produit, empêche d'isoler les dernières parties du ruthénium-III-trioxalate formé dans les préparations; la concentration du chlorure de potassium croît dans les eaux-mères, tandis que décroît celle du ruthénium-III-trioxalate et, à mesure qu'on chauffe, la coloration verte disparaît. Ce phénomène n'est pas particulier au ruthénium; l'iridium-III-trioxalate de potassium chauffé pendant 4 heures à 130° avec 2 fois $1/2$ son poids de chlorure de potassium est transformé pour la moitié environ en iridium-III-dichlorodioxalate; la rétrogradation à partir de ce dernier est beaucoup plus lente (2). Ici encore le ruthénium se comporte exactement comme l'iridium, mais il s'en distingue par la mobilité plus grande des atomes et des molécules qui lui sont liés; les vitesses de réaction sont à peu près du même ordre de grandeur pour le rhodium et le ruthénium, bien plus faibles pour l'iridium; en retour, et d'une façon très générale, la robustesse des combinaisons décroît dans l'ordre: iridium, rhodium, ruthénium; l'iridium reste, entre tous les métaux, celui qui forme les combinaisons complexes les plus robustes (Delépine 6).

*
* *

RUTHÉNIUM-IV-TRIOXALATES

Tandis que les solutions aqueuses de rhodium-III- ou d'iridium-III-trioxalates se conservent sans altération, on observe toujours, lorsqu'on cherche à isoler ou à purifier le ruthénium-III-trioxalate de potassium, un brunissement progressif; en une semaine, ses solutions, même concentrées, perdent leur couleur verte; un produit brun teint les derniers cristaux et se rassemble dans les eaux-mères; l'altération est plus rapide avec les sels de strychnine, de baryum ou de thallium et surtout avec l'acide ruthénium-III-trioxalique.

Cette altération consiste essentiellement en une oxydation; elle est insignifiante lorsqu'on conserve les solutions en tubes scellés bien remplis; elle est rapide lorsqu'on fait barboter de l'air dans les solutions.

Les solutions brunes reprennent leur couleur primitive par chauffage à l'autoclave avec une petite quantité d'acide oxalique; j'ai déjà indiqué que l'alcool ramenait à leur couleur verte les solutions brunes de l'acide ruthénium-III-trioxalique; l'alcool et l'acide oxalique interviennent ici comme réducteurs.

Isolement du produit d'altération dans les eaux-mères.

Les eaux-mères de recristallisation d'une soixantaine de grammes de ruthénium-III-trioxalate de potassium ont été abandonnées 15 jours à l'air en couche mince, puis chauffées au bain-marie jusqu'à cristallisation du chlorure de potassium à chaud; après refroidissement, les cristaux furent essorés, lavés avec une petite quantité d'eau froide; le filtrat et l'eau de lavage, additionnés d'un volume d'eau et de six volumes d'alcool à 96° ont donné un précipité brun noirâtre; le liquide alcoolique vert clair contenait du chlorure et du ruthénium-III-trioxalate de potassium; le précipité a été dissous dans 20 cm³ d'eau et le traitement

précèdent renouvelé deux fois : j'ai obtenu finalement une petite quantité d'un produit noir extrêmement soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool en une masse visqueuse qui est devenue cristalline au contact de l'alcool à 96° ; le produit lavé à l'alcool et à l'éther et séché dans le vide était très hygroscopique ; sa solution aqueuse donnait un précipité noir avec le chlorure de baryum.

Analyse :

Subst. desséchée dans le vide : 0 g. 0772 ; trouvé 0/0 : Ru : 24,1 ; K : 19,0 ; subst. 0 g. 1291 : C^2O^4 : 56,0 (voir plus loin les valeurs théoriques).

Préparation du produit d'altération.

A une solution de 1 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium pur en 10 cm³ d'eau, j'ai ajouté 3 cm³ de perhydrol à 30 0/0 dilué avec 10 cm³ d'eau et neutralisé en présence de tournesol ; la liqueur jaune verdâtre clair est devenue rapidement brune ; elle a été portée sur le bain-marie bouillant et la décomposition du peroxyde d'hydrogène en excès, favorisée par le ruthénium, a été achevée en quelques minutes ; le liquide obtenu, de couleur brun-rouge, a été additionné après refroidissement de 20 cm³ d'alcool à 96° ; un précipité abondant, noir, résineux, s'est rassemblé au fond du vase ; une nouvelle addition de 20 cm³ d'alcool à 96° n'a pas modifié sa consistance, même en présence d'un germe cristallin provenant d'une autre opération ; le liquide a été décanté, le précipité redissous dans 20 cm³ d'eau et précipité de nouveau avec 20 cm³ d'alcool à 96° ; le précipité résineux a été divisé dans 20 cm³ d'alcool à 70° , séparé, puis mis en contact avec de l'alcool à 96° ; il s'est alors transformé en poudre cristalline brillante, noire, qui a été lavée à l'alcool à 96° , puis à l'éther et séchée dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré. Les liquides alcooliques provenant de cette préparation n'ont laissé, après évaporation, qu'un résidu

insignifiant, presque incolore, donnant un précipité gris avec le chlorure de baryum. Le produit d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène avait le même aspect que le produit d'altération isolé, la même solubilité dans l'eau, la même insolubilité dans l'alcool; il était également très hygroscopique et donnait aussi un précipité noir par le chlorure de baryum.

Analyse :

Subst. : 0,2410 g.; perte dans le vide sur l'acide sulfurique : 3,25 o/o; perte ultérieure en 7 heures à 120° : négligeable; trouvé o/o (sel desséché) : Ru : 23,5; (C^2O^4) : 58,1; K : 18,3; subst. desséchée à 120° : 0 g. 2513 : Ru : 23,3; K : 18,1; calculé pour $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^2$: Ru : 22,9; (C^2O^4) : 59,5; K : 17,6 o/o.

La concordance des résultats avec les valeurs calculées pour un ruthénium-IV-trioxalate est assez médiocre; la difficulté de purifier le sel n'a pas permis de l'améliorer; la teneur en ruthénium du sel de strychnine vient à l'appui de la formule adoptée.

Ruthénium-IV-trioxalate distrychnique. — Deux solutions aqueuses contenant l'une 1 g. de ruthénium-IV-trioxalate de potassium purifié, et l'autre 2 g. de sulfate de strychnine, ont été mêlées; un précipité noir microcristallin a été recueilli, lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et séché à l'air.

Analyse :

Subst. : 0 g. 5016; perte en 8 heures à 120° : 12,76 o/o; trouvé : Ru : 8,69; calculé pour $\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{H}^2, (\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^3)^2, 8\text{H}^2\text{O}$: Ru : 8,62; $8\text{H}^2\text{O}$: 12,2 o/o.

Réactions du ruthénium-IV-trioxalate de potassium.

Sa solution concentrée est noire; par dilution, elle devient brun-noir, puis violette.

L'addition de soude diluée y produit immédiatement une coloration vert foncé; au bain-marie, cette solution alcaline fournit un précipité noir et se décolore presque complètement.

Les oxalates complexes des métaux tétravalents sont moins bien connus que ceux des métaux trivalents. En oxydant le platine-II-oxalate de potassium par l'eau oxygénée, Blondel (1) a obtenu un platinoxalate $\text{PtO}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, qui d'après Urbain et Sénéchal (14) paraît être $\text{Pt}(\text{OH})^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$. Le seul métal-IV-trioxalate qui ait été signalé est le thorium-IV-oxalate d'ammonium $\text{Th}(\text{C}^2\text{O}^4)^3(\text{NH}^4)^3, 3\text{H}^2\text{O}$, amorphe et s'hydrolysant facilement (Hauser et Wirth 11).

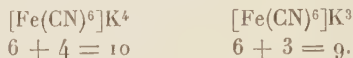
LES RUTHÉNIUM-OXALATES ET LA THÉORIE ÉLECTRONIQUE DE LA STABILITÉ DES COMPLEXES

Sidgwick (13) puis Mann (12) ont essayé de donner une interprétation électronique de la stabilité des complexes; l'atome central échange des électrons avec les atomes et les groupements qui lui sont liés; la liaison avec un groupement électronégatif monovalent apporte à l'atome central un électron; la liaison avec une molécule monocoordinante apporte deux électrons; il faut en outre ajouter un électron par cation extérieur monovalent, en retrancher un par anion extérieur monovalent. Une combinaison complexe est stable lorsque cet apport d'électrons permet à l'atome central d'atteindre le nombre d'électrons d'un gaz rare. Par exemple le cobalt a pour nombre atomique 27, il lui faut gagner neuf électrons pour en posséder autant que le krypton; ceci est réalisé dans les hexammines et dans les hexanitrites qui sont en effet très stables.



Pour le fer, le nombre atomique 26 requiert 10 électrons :

ils sont atteints dans le ferrocyanure, mais non dans le fer-ricyanure de potassium.



Mann explique ainsi la stabilité moindre des complexes du fer-III vis-à-vis de ceux du fer-II (fer-III-trioxalates se transformant à la lumière en fer-II-oxalate ; ferriammines très instables, tandis que Werner a pu dédoubler les sels de fer-II-tridipyridyle en inverses optiques).

On pourrait trouver dans la chimie du cobalt ou du fer des exemples qui font échec à cette théorie ; pour les ruthénium-oxalates le désaccord est complet.

Le numéro atomique du ruthénium est 44 ; pour atteindre celui du xénon, il faut dix unités ; dans les ruthénium-III-trioxalates qui sont stables, le gain n'est que de neuf électrons ; il dépasse dix si l'on tient compte des molécules d'eau ; le passage spontané au ruthénium tétravalent ne fait qu'accentuer l'écart (8 électrons) ; le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium qui est un sel particulièrement robuste fait aussi exception à la règle.

..

En résumé, la formation des ruthénium-III-trioxalates à partir des chlorosels se fait par l'intermédiaire de ruthénium-III-dichlorodioxalates : j'ai isolé le sel de potassium qui a gardé la facilité d'hydrolyse des chlorosels. Les ruthénium-III-trioxalates, comme toutes les combinaisons de ruthénium trivalent, ont une tendance assez nette à se transformer par oxydation en oxalosels du ruthénium tétravalent.

CHAPITRE III

BIBLIOGRAPHIE

1. M. BLONDEL. *Ann. Chim. Phys.* [8], 6 (1905), 81.
 2. M. DELÉPINE. *Bull. Soc. Chim.* [4], 21 (1917), 157.
 3. M. DELÉPINE. *Ann. Chim.* [9], 7 (1917), 277.
 4. M. DELÉPINE. *Ann. Chim.* [9], 19 (1923), 145.
 5. M. DELÉPINE. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 36 (1927), 108.
 6. M. DELÉPINE. *Anal. Soc. esp. Fis. Quim*, 27 (1929), 485.
 7. H. DUFET. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 25 (1902), 125.
 8. A. DUFFOUR. *C. R.*, 152 (1911), 1393.
 9. A. DUFFOUR. *C. R.*, 155 (1912), 222.
 10. A. DUFFOUR. *Ann. Chim. Phys.* [8], 30 (1913), 190.
 11. O. HAUSER et F. WIRTH. *Z. anorg. Chem.*, 78 (1912), 75.
 12. F. G. MANN. *J. Chem. Soc.*, 132 (1929), 651.
 13. N. V. SIDGWICK. *J. Chem. Soc.*, 123 (1923), 725. *La théorie électronique de la valence* (1927), 113.
 14. G. URBAIN et A. SÉNÉCHAL. *Introduction à la Chimie des complexes* (1913), 213.
 15. M. VÈZES. *Proc. verb. Soc. Sc. phys. nat. Bordeaux* (vol. 1900-01), 112.
 16. M. VÈZES et A. DUFFOUR. *Bull. Soc. Chim.* [4], 5 (1909), 869.
 17. F. ZAMBONINI. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 53 (1930), 443.
-

CHAPITRE IV

ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DES AMINES SUR LE RUTHÉNIUM-III-TRIOXALATE DE POTASSIUM

Les métal-III-trioxalates révèlent des aptitudes très différentes vis-à-vis des amines. Le cobalt-III-trioxalate est particulièrement sensible à l'action de l'ammoniaque et des amines, et j'ai proposé cette réaction pour comparer l'affinité résiduelle de l'atome d'azote des amines (1). Le cobalt-III-trioxalate en solution aqueuse est transformé en quelques instants par l'ammoniaque en oxalate de cobalt-III-hexammine et de cobalt-III-hydroxopentammine; la réaction se produit aussi entre le gaz ammoniac et les cristaux de cobaltioxalate et conduit pareillement à l'oxalate de cobalt-hexammine. En solution, l'éthylènediamine se comporte de la même façon, tandis que la pyridine donne seulement un dipyridinodioxalate. Par contre un oxalosel très voisin, le chrome-III-trioxalate de potassium, résiste à l'action de l'ammoniaque et de l'éthylènediamine et, même à la température de 130° , à l'action de la pyridine. Le ruthénium-III-trioxalate se place entre ces deux extrêmes et réagit facilement avec l'ammoniaque, l'éthylènediamine et la pyridine.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE RUTHÉNIUM-III-TRIOXALATE DE POTASSIUM

A 2 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium dissous en 4 cm³ d'eau, j'ai ajouté 6 cm³ d'ammoniaque de densité 0,925, diluée au 1/10^e, soit deux molécules de NH³ par atome

de ruthénium ; la coloration de la solution est passée immédiatement au brun-rouge ; par évaporation lente, je n'ai pu obtenir de cristaux. Avec un excès d'ammoniaque, la coloration devient rouge foncé après quelques minutes d'ébullition, mais si on continue à faire bouillir la solution ammoniacale, on voit la coloration rouge disparaître progressivement et la coloration verte du produit primitif reparaitre ; on peut retrouver dans le produit final la majeure partie du ruthénium-III-trioxalate inaltéré.

Dans une suspension de ruthénium-III-trioxalate de strychnine, un excès d'ammoniaque a d'abord déplacé la strychnine ; par une longue ébullition, la coloration rouge du filtrat s'est atténuée à mesure que disparaissait l'excès d'ammoniaque, puis elle a fait place à une coloration verte, et la solution a donné des cristaux de ruthénium-III-trioxalate d'ammonium. De la même façon l'hydrazine produit dans les solutions de ruthénium-III-trioxalate de potassium une coloration rouge et le chauffage les ramène à la couleur primitive.

Ces faits montrent l'instabilité des ruthéniammines ; par là le ruthénium se rapproche du fer et s'éloigne du cobalt, du rhodium ou de l'iridium.

ACTION DE L'ÉTHYLÈNEDIAMINE SUR LE RUTHÉNIUM-III-TRIOXALATE DE POTASSIUM

Le cobalt-III-trioxalate de potassium avec une petite quantité d'éthylènediamine donne à froid un précipité vert très peu soluble de cobalt-III-trioxalate de cobalt-III-triéthylènediamine ; par un excès de base, on obtient l'oxalate de cobalt-III-triéthylènediamine. J'espérais réaliser la même réaction avec l'ion ruthénium-III-trioxalique ; ni à partir du ruthénium-III-trioxalate, ni avec les chlorosels de ruthénium, je n'ai pu préparer un sel de ruthénium-III-triéthylène-

diamine : $X^3[Ru en^3]$, tandis que les sels de chrome-III ou de rhodium-III-triéthylènediamine, comme ceux de cobalt-III, se forment très facilement. Lorsqu'on ajoute une petite quantité ou un excès d'éthylènediamine à une solution concentrée de ruthénium-III-trioxalate de potassium, la coloration verte passe au rouge vineux et un léger échauffement se manifeste ; il ne se fait pas de précipité ; par concentration on n'obtient pas de cristaux d'un produit défini ; l'addition d'iodure de sodium qui précipite les hexammines du rhodium ou du cobalt ne donne ici aucun précipité. Cependant il s'est formé une combinaison éthylènediaminée du ruthénium, et c'est dans un cation complexe que figure ce métal.

Dans 20 cm³ d'eau, j'ai dissous 5 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium pur, et ajouté 3 cm³ 2 d'une solution d'éthylènediamine à 50 o/o, soit trois molécules par atome de ruthénium ; la solution a été chauffée jusqu'à coloration rouge ; l'addition de 5 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium, dissous en 20 cm³ d'eau, y a déterminé une précipitation abondante de lamelles vert olive qui ont été lavées à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1128 ; perte en 2 h. à 120° : 7,35 o/o ; Ru : 26,06 o/o ; subst. : 0 g. 2622 ; Ru : 26,1 o/o ; subst. : 4 mg. 125 ; N : 12,32 o/o ; N : Ru = 3,45. Calculé pour $2Ru^2(C^3O^4)^3$, 7 en, 12H²O : Ru : 25,9 ; N : 12,48 ; H²O : 13,7 o o.

D'autres recherches seraient nécessaires pour élucider la nature et garantir l'unité de cette substance.

ACTION DE LA PYRIDINE SUR LE RUTHÉNIUM-III-TRIOXALATE DE POTASSIUM

Lorsqu'on traite une solution concentrée de ruthénium-III-trioxalate de potassium par un excès de pyridine pure, on n'observe immédiatement aucun changement de coloration ;

après une ébullition prolongée, ou bien en 2 mois à la température ordinaire, se forme un produit vert foncé très soluble dans l'eau, l'alcool à 90°, partiellement soluble dans le chloroforme, dans lequel je n'ai pu isoler de combinaison cristalline. L'action ménagée de la pyridine conduit, par contre, à des combinaisons bien définies.

4 g. de ruthénium-III-trioxalate de potassium, dissous dans 8 cm³ d'eau, ont été additionnés de 1 cm³ 1 de pyridine pure, soit deux molécules par atome de ruthénium. La solution verte est devenue rapidement brun rougeâtre ; évaporée dans le vide sec au-dessus d'acide sulfurique, elle a donné le lendemain des cristaux jaune-brun, en apparence octaédriques et des cristaux rouges aiguillés. Les cristaux ont été séparés par essorage, les eaux-mères sont devenues verdâtres et n'ont plus fourni que des cristaux blancs constitués par de l'oxalate de potassium.

Lorsqu'on opère avec une solution à peu près saturée de ruthénium-III-trioxalate de potassium, 6 g. 66 en 12 cm³ d'eau, et qu'on y ajoute 1 cm³ 6 de pyridine, les cristaux ci-dessus apparaissent en 1 heure environ. La réaction qui les engendre est donc très rapide. L'introduction de la pyridine donne des sels qui renferment encore du potassium et qui sont moins solubles que le ruthénium-III-trioxalate de potassium.

Le rendement est toujours assez médiocre ; on arrive à une meilleure séparation de l'oxalate de potassium et des sels pyridinés cristallisés en traitant le produit de la réaction évaporé à sec par de l'acétone aqueuse (acétone : 3 vol., eau : 1 vol.) qui laisse insolubles les cristaux blancs d'oxalate et dissout les produits colorés ; l'évaporation donne facilement des cristaux jaunes octaédriques.

La recristallisation dans l'eau du mélange de cristaux rouges aiguillés et de cristaux jaunes octaédriques a fourni pareillement les deux sortes de cristaux que j'ai dû séparer à la pince.

Cristaux jaunes $\text{Ru py}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}, 6\text{H}^2\text{O}$. — Ces cristaux sont bien transparents lorsqu'on les sort de l'eau-mère, mais s'effleurissent rapidement. L'analyse a été faite sur des cristaux assez gros, non effleuris, dès leur sortie de l'eau-mère, après un bon essorage sur du papier-filtre.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1214; perte en 8 jours à l'air sec : 0 g. 0204; après 1 heure de chauffage à 100^0 , la perte est portée à 0 g. 0222, soit 18,3 0/0; après 3 jours à l'air humide, le produit a repris 0 g. 0066, soit 5,4 0/0; trouvé : Ru : 17,54; K : 6,74 0/0; subst. : 8 mg. 242; trouvé : N : 4,75 0/0; calculé pour $\text{Ru py}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}, 6\text{H}^2\text{O}$: Ru : 17,45; K : 6,71; N : 4,80; $2\text{H}^2\text{O}$: 6,18; $6\text{H}^2\text{O}$: 18,53 0/0.

Cristaux rouges $\text{Ru py}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}, 2\text{H}^2\text{O}$. — Ces cristaux ne sont pas efflorescents et conservent indéfiniment leur couleur et leur transparence.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2277; perte en 8 jours à l'air sec : 0; perte à 100^0 jusqu'à poids constant : 5,31 0/0; par chauffage à 130^0 jusqu'à poids constant, la perte totale atteint 6,89 0/0; trouvé : Ru : 20,24; K : 7,72; calculé pour $\text{Ru py}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}, 2\text{H}^2\text{O}$: Ru : 19,91; K : 7,65; H^2O : 7,05; pour $\text{Ru py}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}, 1\text{H}^2\text{O}$: Ru : 20,63; K : 7,93; H^2O : 3,65

Les cristaux rouges correspondent donc à la formule $\text{Ru py}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}, 2\text{H}^2\text{O}$; la première molécule d'eau est rapidement éliminée à 100^0 ; dans le chauffage à 130^0 , le produit avait pris une légère teinte verte; la deuxième molécule d'eau n'est éliminée que dans des conditions où le sel commence à se décomposer, mais l'altération est faible; la perte à 130^0 est en majeure partie constituée par de l'eau, car le produit desséché à 130^0 , recristallisé dans l'eau, régénère avec un bon rendement le ruthénium-III-dipyridinodioxalate de potassium.

La formation des cristaux jaunes et des cristaux rouges par action de la pyridine sur le ruthénotrioxalate de potassium se fait donc suivant l'équation :



Pour substituer deux molécules de pyridine à une molécule d'oxalate de potassium dans l'iridium-III ou le rhodium-III-trioxalate de potassium, il faut chauffer à 130° ou très longtemps au bain-marie ; avec le cobalt-III-trioxalate de potassium, la réaction ne peut être réalisée qu'à froid et, dans une solution aussi concentrée que possible, le cobalt-III-dipyridinodioxalate n'apparaît qu'au bout de 15 jours. Dans ce cas, la vitesse de réaction du ruthénium dépasse celle des trois autres métaux.

La formule $[\text{Ru py}^2(\text{C}^2\text{O}^4)_2]\text{K}$ correspond, dans la représentation octaédrique de Werner, à deux isomères, un *cis* et un *trans* ; les cristaux jaunes et les cristaux rouges ne sont-ils pas l'un et l'autre de ces deux isomères ?

*Rapports entre les cristaux jaunes
et les cristaux rouges.*

Chaque fois qu'on fait recristalliser un mélange des deux formes, on obtient à la fois les cristaux rouges et les cristaux jaunes, les octaèdres jaunes se déposant les premiers. Dans les eaux-mères, les deux formes paraissent susceptibles de coexister longtemps l'une à côté de l'autre.

Mais les deux espèces se transforment aisément l'une dans l'autre. Des octaèdres jaunes soigneusement triés ayant été dissous à la température de la main dans une petite quantité d'eau, j'ai retrouvé le lendemain presque exclusivement des aiguilles rouges avec un peu d'octaèdres jaunes.

Des prismes rouges cristallisant en l'absence d'un germe ont donné d'abord des octaèdres jaunes, puis finalement des prismes rouges. Sur une lame de microscope, une solution

d'octaèdres jaunes additionnée d'une goutte d'alcool a laissé apparaître au voisinage de l'un des prismes rouges des aiguilles rouges ; par contre, sur le bord de la goutte, se sont formés des octaèdres jaunes ; j'ai observé au microscope une troisième forme en petites aiguilles très fines que je n'ai pas rencontrées dans les cristallisations habituelles et qui étaient trop petites pour que la forme des cristaux pût être reconnue.

A teneur égale en ruthénium, la solution des octaèdres jaunes et celle des aiguilles rouges présentent la même coloration, malgré la différence entre les couleurs des sels primitifs.

Par la dessiccation, les deux sels deviennent opaques et prennent la même coloration jaune ; dans un mélange des deux sortes de cristaux porté 10 minutes à 100°, on ne peut plus distinguer les deux espèces que par leur forme extérieure. Les cristaux octaédriques rougissent d'abord en se déshydratant ; la forme rouge paraît donc une forme moins hydratée du produit jaune.

L'identité de constitution de ces deux sels, à l'hydratation près, peut encore être démontrée de la façon suivante : un petit cristal de sel rouge est dissous dans une gouttelette d'eau ; un grain de chlorure de cæsium porté dans cette gouttelette y détermine la formation d'un précipité cristallin jaune de prismes monocliniques plus ou moins allongés dont la forme rappelle celle des prismes rouges, mais plus riches en facettes. Un octaèdre jaune dans les mêmes conditions donne le même sel de cæsium. Ce sel peu soluble à froid est beaucoup plus soluble à chaud ; il recristallise en aiguilles jaunes, brillantes, hydratées ; en 10 minutes à 100°, elles perdent leur transparence et se craquellent.

Les deux formes correspondent donc à un seul dérivé dipyridiné ; cette conclusion est renforcée par la comparaison avec les dérivés correspondants de l'iridium ; dans l'action de la pyridine sur l'iridium-III-trioxalate de potassium,

en 2 heures à 130° , M. Delépine (2) a obtenu : a) des octaèdres monocliniques jaune clair très efflorescents cristallisant avec six molécules d'eau, dont ils perdent les deux tiers à l'air et la totalité à 100° ; b) des aiguilles monocliniques jaune clair cristallisant avec $2\text{H}_2\text{O}$; les deux sels desséchés reprenaient à l'air deux molécules d'eau. La solution concentrée des octaèdres, additionnée d'alcool et amorcée avec une aiguille, donne exclusivement des aiguilles; la cristallisation à basse température permet de passer du dihydrate à l'hexahydrate. L'examen comparé des cristaux octaédriques des complexes irideux et ruthéneux montre une très grande similitude de formes. Le complexe ruthéneux jaune, qui paraît au premier abord quadratique, est monoclinique; certains cristaux ont très nettement la symétrie monoclinique. Les aiguilles jaunes du complexe irideux et les aiguilles rouges du complexe ruthéneux ont la même section quadratique et la même terminaison bien caractéristique d'une facette e^1 qui se détache comme un triangle noir à chaque extrémité des aiguilles.

La similitude de formes cristallines, d'hydratation, de mode de déshydratation, permet de conclure que les octaèdres d'une part, les prismes d'autre part, ruthéneux et irideux, ont la même constitution. M. DELÉPINE a démontré que le complexe irideux correspond à la configuration *trans* I; le dérivé *cis* est un produit incristallisable difficile à isoler dans la série de l'iridium et encore plus dans la série du ruthénium où intervient en outre une altération rapide de la solution.

Comme pour les ruthénium-III-trioxalates, la figure octaédrique ne représente pas toutes les propriétés de la molécule. Les prismes rouges deviennent jaunes en quelques minutes de chauffage à 100° ou en quelques heures dans le vide sec. Ce changement de coloration, sous l'influence de la déshydratation, qui est plus frappant pour le complexe ruthéneux, est comparable à celui du sulfate de cuivre

$\text{SO}^4\text{Cu}, 5\text{H}^2\text{O}$ qui passe du bleu au blanc lorsque la teneur en eau tombe au-dessous de deux molécules; c'est l'indice d'une modification de structure. La transformation en dérivé *cis* ne peut expliquer le changement de coloration, car les prismes déshydratés conduisent par recristallisation aux prismes et aux octaèdres primitifs. Il faut alors admettre que les deux molécules d'eau des prismes rouges sont de l'eau de constitution, et la représentation cubique s'impose.

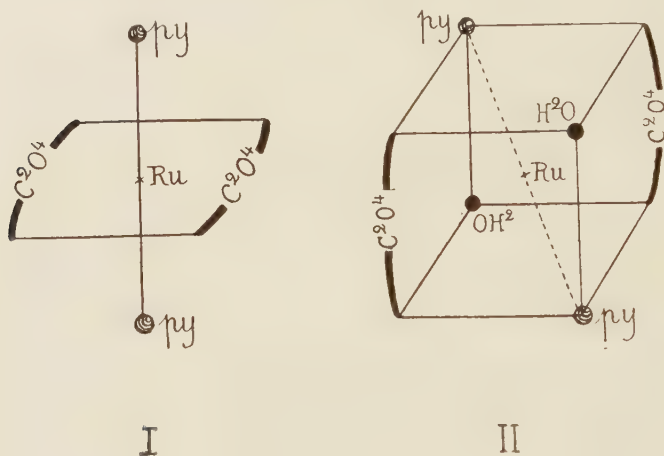
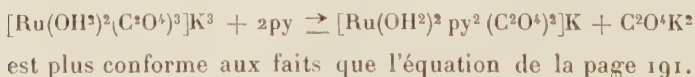


Fig. 6.

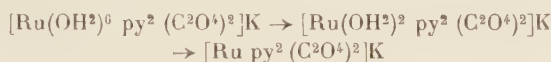
La figure II correspond à la configuration *trans* de la représentation cubique; les groupes (py) y sont pareillement placés de part et d'autre du plan qui contient les groupes (C^2O^4) et cette disposition correspond à un seul isomère. Par contre plusieurs isomères correspondent à une configuration *cis* cubique.

L'octocoordination du ruthénium se maintient donc dans le passage du ruthénium-III-trioxalate au ruthénium-III-dipyridinodioxalate et l'équation :



Dans la représentation cubique, comme dans la représentation habituelle, la formation du dérivé *trans* suppose le mouvement d'un des groupes oxaliques ; l'une de ses attaches est maintenue, l'autre extrémité prend une des places de coordination du groupe qui abandonne la combinaison complexe.

Les octaèdres jaunes rougissent au début de leur déshydratation ; ils passeraient donc par le terme ruthénium-III-diaquodipyridinodioxalate avant d'atteindre le terme ruthénium-III-dipyridinodioxalate :



et par analogie il faut admettre que leurs six molécules d'eau sont liées d'abord à l'ion complexe qui manifeste ainsi la coordinence 12. Les six molécules d'eau en excès par rapport à la coordinence 6 correspondent à la seconde sphère de Werner ; puisque deux d'entre elles peuvent aussi bien être rattachées à la première sphère de coordination, il n'y a pas d'avantage à garder cette distinction ; il faut plutôt considérer l'indice de coordination comme très variable ; l'édifice dodécacoordonné est dans ce cas plus fragile que l'édifice octocoordonné, et celui-ci moins robuste que l'édifice hexacoordonné.

Il n'existe pas actuellement de bases pour choisir entre les diverses représentations de cette dodécacoordination.

CHAPITRE IV

BIBLIOGRAPHIE

- R. CHARONNAT. *C. R. Congrès Soc. Sav. (Sciences)*, 1927.
 M. DELÉPINE. *Ann. Chim.* [9], 19 (1923), 145.

TROISIÈME PARTIE

COMBINAISONS NITROSÉES

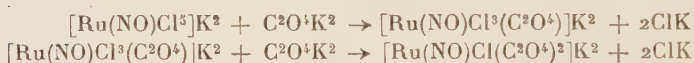
Les combinaisons complexes nitrosées du ruthénium tétravalent présentent une robustesse plus grande que les chlorosels ou oxalosels non nitrosés ; j'ai pensé qu'elles seraient plus favorables que ces derniers pour confronter avec les faits expérimentaux la stéréochimie qui découle des conceptions de Werner.

J'ai déjà exposé quelques résultats concernant les combinaisons nitrosées du ruthénium (voir pages 109 et 120) ; je rassemblerai ici des études sur lesdites combinaisons avec substitution de groupes oxaliques (chapitre I), d'une molécule de pyridine (chapitre II), de deux molécules de pyridine (chapitre III) ou de deux molécules d'éthylènediamine (chapitre IV).

CHAPITRE PREMIER

COMBINAISONS NITROSÉES CHLORÉES (OU IODÉES) ET OXALATÉES

La substitution de l'oxalate au chlorure de potassium dans le ruthénium IV-nitrosopentachlorure de potassium doit donner successivement :



Je n'ai pas réussi à substituer un 3^e groupe oxalique ; la substitution des deux premiers se réalise très facilement au bain-marie bouillant en 10 minutes à 130°, c'est-à-dire dans des conditions analogues à celles de la formation d'un ruthénium-III-dichlorodioxalate de potassium. L'introduction du premier groupe oxalique paraît si rapide qu'il est impossible de s'arrêter au terme correspondant lorsqu'on opère avec les chlorosels ; par contre le ruthénium-IV-nitrosopentaïodure de potassium fournit facilement le ruthénium-IV-nitrosotriiodomonoxalate de potassium $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3(\text{C}^2\text{O}^4)]\text{K}^2$.

Celui-ci peut exister sous deux formes stéréoisomériques I et II, toutes deux symétriques ; je n'en ai obtenu qu'une seule, mais les faits observés ne permettent pas de lui attribuer l'une ou l'autre des constitutions ci-dessous. De même le ruthénium IV-nitrosochlorodioxalate peut exister sous deux formes, *cis* (III) et *trans* (IV) ; malgré de patientes recherches, je n'ai pu en isoler qu'une : la forme *cis*, dont l'ion complexe est dissymétrique, peut-être caractérisée par son dédoublement en deux inverses optiques, mais la faible

aptitude à la cristallisation des ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalates est un obstacle sérieux à toute tentative de dédou-

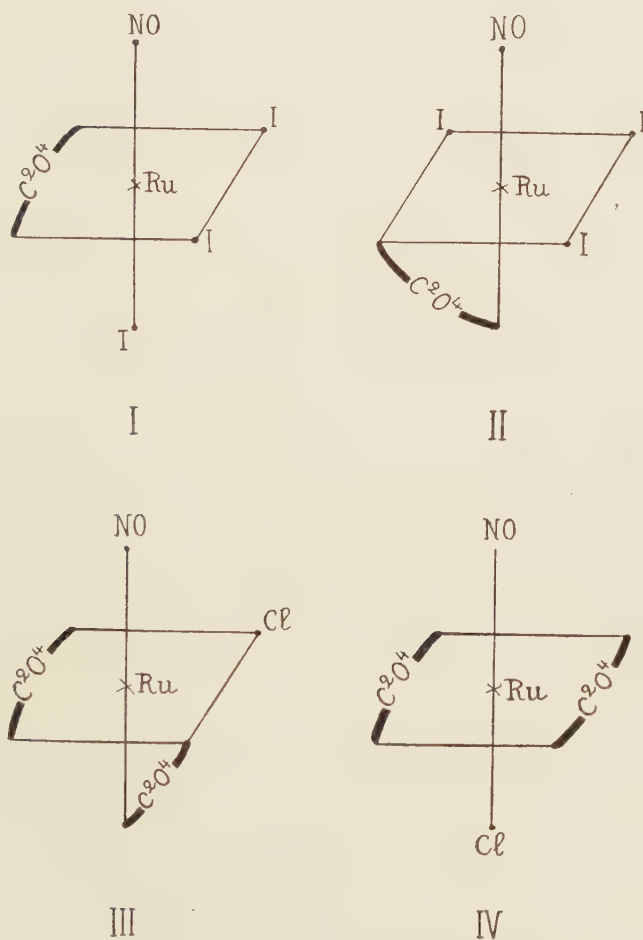
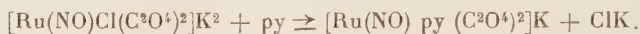


Fig. 7.

blement. La forme isolée paraît être l'isomère *cis* (III), car le dédoublement a été réalisé (voir chapitre II) pour son dérivé

pyridiné dans lequel une molécule de pyridine a remplacé une molécule de chlorure de potassium.



Toutefois, comme la substitution peut être accompagnée d'une transposition de la molécule, la pyridine et l'atome de chlore n'occupent pas nécessairement sur l'octaèdre la même position voisine du groupe NO; on ne peut légitimement conclure sur l'identité de structure des deux substances.

EXPÉRIENCES

1. Action de l'oxalate neutre de potassium sur le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium.

a) *Préparation du ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate de potassium.*

40 g. de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ ont été dissous en 125 cm³ d'eau et additionnés par petites portions de 38 g. d'oxalate neutre de potassium, soit deux molécules par atome de ruthénium. A l'ébullition, la solution rouge violacée est devenue lentement rouge-sang. La réaction a été complétée par chauffage à 130° pendant 10 minutes.

La concentration progressive de la liqueur n'a donné qu'un sel incolore, du chlorure de potassium ne contenant pas d'oxalate; j'ai pu séparer ainsi jusqu'à 26 g. de chlorure de potassium sur les 33 g. libérés dans une substitution totale. La combinaison complexe, en l'absence de germes pour amorcer la cristallisation, ne forme qu'une masse visqueuse rouge, englobant des cristaux incolores de chlorure de potassium; la tendance à la sursaturation est si grande que j'ai pu faire de nombreuses préparations sans obtenir jamais un seul cristal de la combinaison complexe; l'emploi de précipitants variés, les changements successifs de solvants

qui réussissent souvent à faire cristalliser des espèces rebelles à la cristallisation, furent infructueux. Finalement, une préparation ayant cristallisé spontanément, j'ai obtenu une bouillie cristalline rouge, formée de petits cristaux rouge foncé, monocliniques. A partir de ce moment, dans le même laboratoire, la cristallisation a été obtenue régulièrement. Le produit est soluble dans 2,5 parties d'eau environ à 20°; l'alcool le précipite sous forme d'une huile incristallisable.

Analyse sur le produit recristallisé deux fois dans l'eau :

Subst. : 0 g. 2133 : perte à 120° : 3,90 0/0 ; Ru : 23,09 ; Cl : 8,21 ; K : 17,9 0/0 ; subst. : 0 g. 1893 : C²O⁴ : 39,8 0/0. Calculé pour : [Ru(NO)Cl(C²O⁴)²]K², H²O : Ru : 23,14 ; Cl : 8,07 ; C²O⁴ : 40,05 ; K : 17,79 ; H²O : 4,09 0/0.

Le rendement pour les 40 g. ci-dessus a été de 21 g. de sel pur. Dans les eaux-mères j'ai cherché soigneusement à isoler une seconde sorte de cristaux ; j'ai obtenu jusqu'à la fin des cristaux qui, examinés au microscope, étaient identiques aux premiers ; s'il s'est formé un isomère, celui-ci n'existait qu'en très faible quantité.

b) *Essai de substitution d'un seul groupe oxalique.*

1 g. 3 de [Ru(NO)Cl⁵]K² et 10 cm³ d'eau ont été chauffés à 60° et additionnés, en deux fois, de 0 g. 61 d'oxalate neutre de potassium (soit une molécule par atome de ruthénium). A cette température, la coloration primitive de la solution n'a pas été altérée ; à l'ébullition la coloration s'est modifiée de façon sensible après 10 minutes et fort peu dans les 30 minutes suivantes.

La liqueur a donné par concentration des cristaux de chlorure de potassium, puis des prismes orthorhombiques roses du sel primitif et en dernier lieu le produit dioxalaté. L'action d'une molécule d'oxalate de potassium à 100° provoque

donc la substitution de deux groupes oxaliques, la moitié du chlorosel primitif restant inattaquée.

c) Essai de substitution de plus de deux groupes oxaliques.

1 g. 30 de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ et 1 g. 83 d'oxalate neutre de potassium (soit trois molécules par atome de ruthénium) en 10 cm³ d'eau ont été chauffés une demi-heure, puis 10 heures à 130°. D'autre part 1 g. 30 de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ et 1 g. 22 d'oxalate neutre de potassium (soit deux molécules d'oxalate par atome de ruthénium) et 10 cm³ d'eau ont été chauffés 10 minutes à 130°. La première solution avait la même coloration que la seconde. J'ai ajouté alors à la première 0 g. 65 de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ et 5 cm³ d'eau et chauffé 10 minutes à 130°; la coloration est restée identique à celle de la seconde liqueur, prise comme témoin; par concentration j'ai obtenu du chlorure de potassium et des cristaux de ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate de potassium. L'action de trois molécules d'oxalate, même en 10 heures à 130°, ne dépasse pas la substitution de deux groupes oxaliques.

II. Préparation du ruthénium-IV-nitrosotriiodomonoxalate de potassium.

L'iodure de potassium transforme facilement le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure en ruthénium-IV-nitrosopentaïodure (Joly); 8 g. 70 de ce dernier sel ont été dissous en 40 cm³ d'eau bouillante; 3 g. 80 d'oxalate neutre de potassium pulvérisé (soit deux molécules par atome de ruthénium) ont été ajoutés par petites fractions; la coloration foncée a baissé aussitôt et a pris une teinte jaune verdâtre. En concentrant au tiers du volume primitif, j'ai obtenu des cristaux cubiques d'iodure de potassium; l'évaporation lente a donné ensuite de grands cristaux mal formés, tables monocliniques de 2 cm. de longueur.

Analyse :

Subst. recristallisée deux fois dans l'eau : 0 g. 2390 : perte en 2 heures à 130° : 2,48 o/o ; 0 g. 1795, perte en 2 heures à 125° : 2,50 o/o ; Ru : 14,85 ; I : 55,2 ; K : 11,3 ; C²O⁴ : 12,4 ; calculé pour [Ru(NO)I³(C²O⁴)]K²,H²O : Ru : 14,59 ; I : 54,7 ; K : 11,2 ; C²O⁴ : 12,6 ; H²O : 2,59.

Ces cristaux sont noir foncé, brillants, à cassure plane très réfléchissante ; ils présentent un clivage parfait très brillant ; la substance reste transparente à l'air ; elle s'opacifie à 100° en perdant de l'eau ; chauffés dans un courant d'hydrogène, les cristaux se développent en tortillon, puis vers 250° une décomposition explosive libère soudainement de l'iode.

Le ruthénium-IV-nitrosotriiodomonoxalate de potassium est très soluble dans l'eau, tandis que le ruthénium-IV-nitrosopentaiodure est relativement peu soluble : la substitution des groupes oxaliques aux atomes de chlore augmente de même la solubilité dans la série chlorée.

Il faut remarquer l'existence d'une molécule d'eau dans les sels [Ru(NO)I³(C²O⁴)]K²,H²O et [Ru(NO)Cl(C²O⁴)²]K²,H²O et rapprocher cette observation de la série déjà signalée (page 177) ; la présence d'une molécule d'eau n'est peut-être pas fortuite.

III. Propriétés du ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate de potassium.

Tandis que le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium, par addition de chlorure de cæsium, donne à chaud un sel cæsique très peu soluble, on n'obtient dans les mêmes conditions aucune précipitation avec le ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate.

Le chlore y est relativement bien dissimulé ; quand le sel est soigneusement débarrassé du chlorure de potassium, le nitrate d'argent, l'acétate neutre de plomb, l'acétate thalleux

produisent dans sa solution froide des précipités roses peu solubles. En présence de petites quantités de chlorure résiduel, l'addition progressive de nitrate d'argent 0,1N produit d'abord un précipité blanc de chlorure d'argent, puis un précipité rose. Lentement à froid, rapidement à l'ébullition, les sels peu solubles d'argent ou de thallium abandonnent du chlorure d'argent ou du chlorure thalleux. Le sel rose d'argent est soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique; il explose par chauffage.

Même en solution étendue, même à l'ébullition, le ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate de potassium ne donne pas de précipité avec le chlorure de calcium : ceci montre que les groupes oxaliques y sont plus fortement liés que le chlore. Le chlorure de baryum donne un précipité rose, légèrement soluble, mal cristallisé.

Par chauffage avec l'acide chlorhydrique concentré, on libère l'acide oxalique et revient à $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$.

Le ruthénium n'y est pas dissimulé à tous ses réactifs. La solution ne change pas de coloration même à chaud par addition de sulfocyanate de potassium. La potasse (1 : 10) ne donne pas de précipité à froid; l'hydrogène sulfuré donne un précipité noir-brun; avec le sulfure de sodium, le précipité n'apparaît que si l'on acidule. L'eau de chlore, l'hypochlorite de sodium colorent en brun la solution et du peroxyde de ruthénium se dégage.

La solution concentrée de ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate de potassium ne précipite pas avec des solutions concentrées de sulfate de cuivre, zinc, magnésium, nickel, d'acétate de cadmium, de chlorure de fer-III ou de mercure-II, d'azotate d'uranyle ou de chlorhydrate de pyridine.

Par addition de solutions de chlorhydrate neutre de quinine ou de sulfate de strychnine, on obtient des précipités roses qui se rassemblent en masses gommeuses, un peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'acétone aqueuse (1 : 1), très solubles dans l'alcool à 70°, assez solubles dans

l'alcool à 90°, insolubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène; l'évaporation lente des solutions alcooliques n'a donné que des pellicules isotropes.

*
* *

En résumé, l'action de l'oxalate neutre de potassium sur le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium a permis d'obtenir un seul dérivé dioxalaté $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$, où les groupes oxaliques sont bien dissimulés, où le chlore est ionisable dans certaines conditions; les sels correspondants sont pour la plupart très solubles; ceux d'alcaloïdes sont peu solubles dans l'eau et incristallisables. Le ruthénium-IV-nitrosopentaïodure permet de s'arrêter au dérivé monoxalaté $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3(\text{C}^2\text{O}^4)]\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$.

CHAPITRE II

COMBINAISONS NITROSÉES MONOPYRIDINÉES

Aucune combinaison pyridinée du ruthénium n'a été décrite avant mes recherches ; guidé par cette observation assez générale que l'introduction de la pyridine dans les combinaisons complexes diminue leur solubilité et augmente leur cristallisabilité, j'ai préparé diverses combinaisons pyridinées du ruthénium nitrosé.

J'ai toujours obtenu des mélanges de combinaisons monopyridinées et dipyridinées, quelles que soient les conditions de réaction et la quantité de pyridine mise en œuvre. L'action prolongée de la chaleur et d'un excès de pyridine a même permis d'atteindre des combinaisons tripyridinées ; l'étude de celles-ci et l'étude de plusieurs combinaisons dipyridinées nécessitant de nouvelles recherches, sera réservée pour un travail complémentaire sur les ruthéniammines. J'exposerai dans le présent chapitre les observations faites sur les dérivés monopyridinés.

Le produit principal de l'action d'une molécule de pyridine sur le ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate de potassium $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}^2$ est le ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de potassium $[\text{Ru}(\text{NO})\text{py}(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}$. L'acide chlorhydrique y déplace l'acide oxalique et permet d'obtenir le ruthénium-IV-nitrosopyridinotétrachlorure de potassium $[\text{Ru}(\text{NO})\text{py}\text{Cl}^4]\text{K}$, substance qui se forme aussi dans l'action directe de la pyridine sur le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$.

La plupart des ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates

sont bien cristallisés ; celui de *l*-quinine peut être dédoublé en un isomère dextrogyre moins soluble et un isomère lévogyre plus soluble ; celui de *d*-quinidine peut être dédoublé en un isomère lévogyre moins soluble et un isomère dextrogyre plus soluble. J'ai pu ainsi obtenir deux ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates d'ammonium et de pyridinium inverses optiques. L'ion ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalique correspond donc à une formule dissymétrique. Des deux stéréoisomères prévus par la théorie de Werner, l'isomère *cis* est le seul qui possède cette dissymétrie :

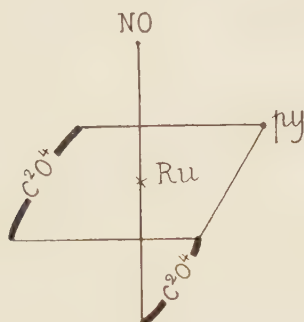


Fig. 8.

ce qui fixe la structure des ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates et en même temps celle des ruthénium-IV-nitrosopyridinotétrachlorures qui en dérivent.

Les ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates actifs de pyridine étant anhydres, la représentation octaédrique est suffisante ici ; dans la représentation stéréochimique du sel de potassium racémique qui ne perd pas toute son eau à 130° comme les ruthénium-III-trioxalates, il faut probablement tenir compte de l'hydratation de l'ion complexe.

..

EXPÉRIENCES

I. — RUTHÉNIUM-IV-NITROSOPYRIDINODIOXALATES

1. Préparation du ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de potassium.

En raison de la difficulté de faire cristalliser le ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate de potassium, j'ai opéré sur le produit brut débarrassé de la majeure partie du chlorure de potassium. En une heure au réfrigérant à reflux, la pyridine ne réagit presque pas : à 130° la substitution se fait très rapidement.

41 g. de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{K}^2$ et 38 g. 9 d'oxalate neutre de potassium dissous en 125 cm³ d'eau ont été chauffés 10 minutes à 130°; par des concentrations successives, j'ai fait cristalliser les deux tiers environ du chlorure de potassium formé. Les eaux-mères amenées à 75 cm³ ont été additionnées de 8 cm³ de pyridine pure et le mélange placé dans une ampoule scellée a été porté pendant 45 minutes à 130°; au sortir de l'autoclave, j'ai trouvé une petite quantité de cristaux rouges et une liqueur rouge foncé qui a été filtrée à chaud.

Les cristaux rouges insolubles dans l'eau (2 g. 4) seront étudiés au chapitre III. La liqueur rouge a fourni par concentration des cristaux incolores de chlorure de potassium et des cristaux rouge foncé; ce mélange de cristaux, qui présentent des solubilités comparables, peut être séparé en utilisant la différence de leurs vitesses de dissolution dans l'eau froide : le chlorure de potassium se dissout le premier; les cristaux rouges résiduels peuvent alors être purifiés par recristallisations; une série de cristallisations et de redissolutions fractionnées m'ont permis d'isoler 18 g. 6 de cristaux rouges monocliniques. La concentration de l'eau-mère a

donné en même temps une petite quantité de poudre rose microcristalline, insoluble dans l'eau, dont l'étude a été réservée.

Analyse des cristaux rouges monocliniques :

0 g. 2734 de cristaux triés et séchés à l'air, à 120° deviennent opaques et roses et perdent en 3 heures 12,72 o/o; trouvé : Ru : 20,96; K : 7,61 o/o; subst. : 4 mg. 277 : N : 5,57 o/o; calculé pour $[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}, 4\text{H}_2\text{O}$: Ru : 20,42; K : 7,85; N : 5,62; $4\text{H}_2\text{O}$: 14,4 o/o; pour $2[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}, 9\text{H}_2\text{O}$: Ru : 20,07; K : 7,71; N : 5,52; $4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$: 16,0 o/o.

La formule des cristaux rouges solubles dans l'eau est donc $[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}$ avec 4 ou $4 \frac{1}{2}$ molécules d'eau; d'autres analyses n'ont pas permis de lever l'incertitude entre ces deux hydratations; $4 \frac{1}{2}$ molécules d'eau par atome de ruthénium paraissent plus probables; une partie de cette eau n'est pas éliminée en 3 heures à 120° comme dans les ruthénium-III-trioxalates.

2. Propriétés du ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de potassium.

Ce sel est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool fort.

L'acide oxalique y est dissimulé; le chlorure de baryum même à chaud ne donne pas de précipité d'oxalate de baryum. La solution concentrée ne précipite pas immédiatement avec les sels de plomb, d'argent, de thallium-I.

L'addition de potasse diluée n'y détermine pas de précipité; la coloration passe au violet, puis au jaune et la pyridine est libérée, même à froid. L'acide chlorhydrique, à chaud, y met en liberté l'acide oxalique et non la pyridine.

Le sulfure de sodium produit une coloration brun-noir

sans précipité; par contre la solution précipite en noir par un courant d'hydrogène sulfuré.

Le sulfocyanure de potassium en excès fait virer la couleur au jaune.

3. — Ruthénotrioxalates divers.

Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate d'argent

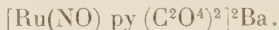


Une solution de 1 g. de sel potassique dans 5 cm³ d'eau tiède a été versée dans une solution de 1 g. de nitrate d'argent en 3 cm³ d'eau tiède; par cristallisation lente, j'ai obtenu de belles tables rouges groupées en rosettes probablement orthorhombiques.

Analyse :

Subst. : 0 g. 3812; ne change sensiblement pas de poids en 5 heures à 120°; trouvé : Ru : 20,33; Ag : 21,69 o/o; calculé pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{py}(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{Ag}$: Ru : 20,55; Ag : 21,80 o/o.

Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de baryum



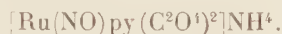
Une solution de 1 g. de sel potassique dans 4 cm³ d'eau tiède a été versée dans une solution de 0 g. 50 de chlorure de baryum en 4 cm³ d'eau tiède; la cristallisation lente a donné des cristaux rouge foncé, groupés en rosettes, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans quatre fois leur poids d'eau bouillante; la solution possède une tendance marquée à la sursaturation.

Analyse :

Subst. séchée à l'air : 0 g. 4270; perte à 120° : négligeable; Ru : 22,19; Ba : 14,99 o/o; calculé pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{py}(\text{C}^2\text{O}^4)^2]^2\text{Ba}$: Ru : 22,33; Ba : 15,09 o/o.

Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de thallium.

Une solution concentrée de sel potassique donne avec une solution concentrée d'acétate thalleux de petits prismes monocliniques ayant exactement la forme du sel de potassium, moins solubles, et dont la solution est stable.

Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate d'ammonium

Ce sel a été obtenu à partir du sel amorphe de strychnine purifié trois fois par dissolution dans l'acétone aqueuse (1 : 1); le sel de strychnine provenant de 1 g. de sel potassique a été traité par 0 g. 60 de bromure d'ammonium et 5 cm³ d'eau tiède; le précipité de bromhydrate de strychnine a été séparé et la solution, évaporée lentement, a donné des aiguilles blanches de bromhydrate de strychnine et des aiguilles rouges du sel complexe ammonique; l'acétone aqueuse (1 : 1) a dissous rapidement les premières et non les secondes; celles-ci ont été purifiées par recristallisation dans l'eau; j'ai obtenu des aiguilles rouges de plusieurs millimètres de longueur, monocliniques, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud, moins toutefois que le sel potassique.

Analyse :

Subst. séchée à l'air : 0 g. 3507; perte en 3 heures à 125° : nulle; Ru : 25,24; calculé pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{py}(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{NH}_4$; Ru : 25,13 0/0.

Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de pyridinium.

0 g. 90 de sel argentique mis en suspension dans 5 cm³ d'eau tiède ont été traités par une solution de 0 g. 21 de chlorhydrate de pyridine dans 5 cm³ d'eau; le précipité de chlorure d'argent a été séparé facilement, lavé avec un peu

d'eau et le filtrat, évaporé lentement, a donné de petits prismes rouges, orthorhombiques et dichroïques.

Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de strychnine.

1 g. de sel potassique et 0 g. 85 de sulfate neutre de strychnine ont été dissous dans 20 cm³ d'eau bouillante ; par addition d'eau froide, ou par refroidissement très lent, j'ai obtenu un précipité résineux qui s'est montré rebelle à la cristallisation dans les conditions les plus variées ; en traitant le résidu sec par de l'acétone aqueuse (1 : 1) j'ai pu éliminer le sulfate de potassium formé, peu soluble dans ce milieu ; j'ai répété trois fois ce traitement ; l'évaporation de la solution acétonique a fourni des écailles rouges brillantes.

Les ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates de cinchonine, de morphine, de cocaïne forment également des vernis amorphes.

Par contre ceux de quinine, de quinidine, de yohimbine sont bien cristallisés ; les deux premiers ont été utilisés pour le dédoublement en inverses optiques.

4. — Dédoublément de l'ion ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalique en inverses optiques.

Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates de l-quinine



Le mélange de deux solutions bouillantes contenant l'une 3 g. de sel potassique dans 24 cm³ d'eau et l'autre 2 g. 4 de chlorhydrate basique de quinine (proportion équimoléculaire) dans 48 cm³ d'eau a donné lieu à une prise en masse par la formation d'un précipité rose abondant ; l'addition de 650 cm³ d'eau n'a pas permis de dissoudre la totalité du sel après une ébullition de 10 minutes ; j'ai séparé le sel de quinine en trois fractions ;

1^{re} fraction, insoluble à l'ébullition (1 g. 50),
 2^e fraction, ayant cristallisé dans le refroidissement de 100°
 à 15° (1 g. 40),
 3^e fraction, ayant cristallisé après concentration au tiers des
 eaux-mères (1 g. 15),
 au total 4 g. 05, le rendement théorique en sel anhydre
 étant 4 g. 2.

Analyse des sels séchés à l'air :

	1 ^{re} fraction 0 g. 1792	3 ^e fraction 0 g. 2114
Perte en 2 heures à 110°	1,06 0/0	0,60 0/0
Ru	14,11 0/0	14,00 0/0

Calculé Ru 0/0 : 14,28 pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{py}(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{H.C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2$,
 13,93 pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{py}(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{H.C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2, \text{H}_2\text{O}$.

La détermination de l'hydratation de molécules aussi
 lourdes (P.M. = 730) est assez délicate; d'autres analyses ont
 donné 14,03 et 13,98 0/0 de ruthénium; les deux sels pos-
 sèdent donc la même composition et paraissent contenir une
 molécule d'eau qu'ils ne perdent pas entièrement à 110°.

Les solubilités dans l'eau de la 1^{re} et de la 3^e fraction
 étaient nettement différentes. 100 parties d'eau dissolvaient
 approximativement :

	à 100°	à 45°	à 20°
1 ^{re} fraction	0 g. 44	0 g. 20	0 g. 08
2 ^e fraction	0 g. 89	0 g. 36	0 g. 20

En faisant cristalliser lentement ces sels à 45° j'ai obtenu le
 moins soluble en houppes roses de 1 à 2 mm. de diamètre,
 le plus soluble en gerbes d'aiguilles roses capillacées; la
 troncature à l'extrémité des aiguilles était perpendiculaire
 pour le premier, très oblique pour le second.

Enfin les pouvoirs rotatoires étaient très différents : ces
 sels, peu solubles dans l'alcool à 95°, le chloroforme ou
 l'éther froid, sont assez solubles dans les mélanges d'alcool
 et de chloroforme; j'ai pris comme solvant pour les détermi-

nations polarimétriques un mélange de volumes égaux d'alcool à 95° et de chloroforme pur ; les mesures ont été faites à 20° avec la radiation jaune du sodium ; en raison de l'absorption, j'ai dû opérer sur des solutions très diluées.

0 g. 0342 de la première fraction en 18 cm³ sous 2 dm. ont donné $\rho_D = + 0^{\circ}53$, soit $[\alpha]_D = + 140^{\circ}$.

0 g. 0798 de la troisième fraction en 50 cm³ sous 2 dm. ont donné $\rho_D = - 0^{\circ}80$, soit $[\alpha]_D = - 251^{\circ}$.

J'ai pu faire recristalliser ces sels dans l'eau un certain nombre de fois, sans les altérer notablement. J'ai repris le dédoublement sur de plus grandes quantités en fractionnant, comme je l'ai indiqué, par variation de température et non par variation de concentration à la température ordinaire ; les mesures de solubilité des deux sels montrent qu'il y a intérêt pour isoler le sel le moins soluble à séparer les cristaux à des températures supérieures à 20°.

Le pouvoir rotatoire maximum de la fraction la plus soluble a été $[\alpha]_D = - 298^{\circ}$; 0 g. 20 d'une tête de cristallisation (a) ont été dissous en 30 cm³ d'eau bouillante ; j'ai recueilli : 1° ce qui a cristallisé au-dessus de 40°, soit 0 g. 05 (b) ; 2° ce qui a cristallisé ensuite à la température ordinaire après concentration à moitié, soit 0 g. 14 (c) ; 3° ce qui a cristallisé par évaporation dans le vide, soit 0 g. 01 (d). Voici les pouvoirs rotatoires (moyennes de 10 observations) :

a) 0 g. 0389 en 20 cm³ sous 2 dm. : $\rho_D = 1^{\circ}13$, $[\alpha]_D = - 291^{\circ}$.

b) 0 g. 0425 en 20 cm³ sous 2 dm. : $\rho_D = 1^{\circ}27$, $[\alpha]_D = - 298^{\circ}$.

c) 0 g. 0447 en 20 cm³ sous 2 dm. : $\rho_D = 1^{\circ}30$, $[\alpha]_D = - 291^{\circ}$.

d) 0 g. 0109 en 10 cm³ sous 2 dm. : $\rho_D = 0^{\circ}53$, $[\alpha]_D = - 244^{\circ}$.

Le pouvoir rotatoire maximum pour la fraction la moins soluble a été $[\alpha]_D = + 140^{\circ}$; le pouvoir rotatoire spécifique calculé pour l'ion complexe correspond ainsi à $\pm \frac{140 + 298}{2}$
 $= \pm 219^{\circ}$ en solution alcoolo-chloroformique. D'après les observations qui suivent, le dédoublement était loin d'être achevé.

Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates de d-quinidine

4 g. de sel potassique et 3 g. 10 de sulfate basique de quinidine $\text{SO}^4\text{H}^2, 2\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ (soit une molécule de quinidine par atome de ruthénium) ont été dissous chacun dans 150 cm³ d'eau chaude, et les solutions ont été mêlées; le précipité rose recueilli le lendemain a été traité par 300 cm³ d'eau bouillante; 1 g. 20 est resté insoluble; ce résidu a été dissous dans 200 cm³ d'eau bouillante (solution à peu près saturée à l'ébullition); par refroidissement, j'ai obtenu une cristallisation homogène d'aiguilles roses (1 g.) lévogyres.

En récoltant les parties les plus solubles restées dans les eaux-mères, j'ai recueilli d'autres aiguilles roses (0 g. 80) dextrogyres.

Ces sels sont notablement solubles dans l'alcool à 95° et plus encore dans l'acétone pure, mais les différences entre les solubilités à l'ébullition et à la température ordinaire n'offrent pas d'avantage pour le fractionnement. 100 parties d'eau bouillante dissolvent approximativement 0 g. 71 du sel le moins soluble ou 1 g. 33 du sel le plus soluble.

Analyse des sels séchés à l'air :

	0 g. 2200 fraction la moins soluble	0 g. 2338 fraction la plus soluble
Perte en 2 heures à 120° .	2 0/0	1,3 0/0
Ru	14,16 0/0	14,01 0/0

Calculé 0/0 : H²O : 2,47; Ru : 13,93 pour $[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2] \text{H}, \text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}.$

Ces sels sont donc isomères des sels de quinine. J'ai déterminé leurs pouvoirs rotatoires à 20° dans l'alcool à 95° avec la radiation jaune du sodium.

Sel le moins soluble.

Après 2 crist. 0 g. 0147 en 6 cm³ sous 2 dm. : $\rho_D = -0^070$, $[\alpha]_D = -143^0$.

Après 6 crist. 0 g. 0199 en 6 cm³ sous 2 dm. : $\rho_D = - 0^{\circ}57$, $[\alpha]_D = - 142^{\circ}$.

Sel le plus soluble (4 crist.) 0 g. 0136 en 6 cm³ sous 2 dm. : $\rho_D = + 1^{\circ}43$, $[\alpha]_D = + 316^{\circ}$.

Le pouvoir rotatoire déduit pour l'ion complexe correspond à $\pm \frac{143 + 316}{2} = \pm 227^{\circ}$ en solution alcoolique, valeur comparable à celle déduite des sels de quinine et correspondant aussi à un dédoublement incomplet.

*Transformation des sels de bases optiquement actives
en sels actifs de bases inactives.*

Cette transformation peut se faire à l'aide d'une double décomposition donnant un sel insoluble de la base active : les sels de quinine sont en général assez solubles ; l'un des moins solubles, le ferrocyanure, est encore plus soluble que le ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate et les deux anions réagissent l'un sur l'autre. Pour déplacer la quinine, j'ai donc dû faire appel à une base plus forte ; mais la solution alcoolochloroformique du sel de quinine, qui est rose, passe au jaune dès qu'on y ajoute de la soude ou de la potasse décijnormale ou un carbonate alcalin ; ce virage est l'indice d'une altération de l'ion complexe ; il ne se produit pas lorsqu'on emploie de l'ammoniaque diluée, sans dépasser la quantité théoriquement nécessaire.

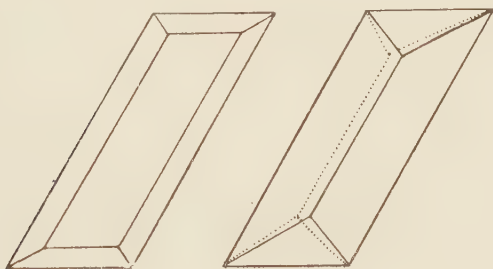
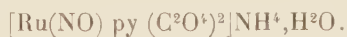
La transformation a été réalisée de la façon suivante : 3 g. 5752 du sel *d* de *l*-quinine ont été dissous dans 250 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'alcool à 95^o et de chloroforme et additionnés d'ammoniaque titrée (0 g. 0832 en 7 cm³ 2 d'eau) ; le mélange a été agité dans une ampoule à décantation pendant 10 minutes : après repos et séparation des deux liquides, la phase chloroformique était presque incolore et la phase aqueuse était rouge ; la première a été lavée avec un peu d'eau et les solutions aqueuses, lavées avec

un peu de chloroforme et filtrées, se sont montrées fortement dextrogyres.

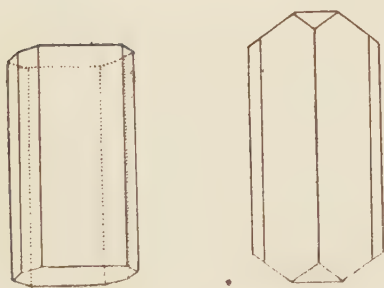
La transformation du sel de quinidine en sel de potassium peut être réalisée à l'aide de l'iodure de potassium qui donne un iodhydrate de quinidine très peu soluble, se séparant bien et un sel de potassium cristallisant mal, souillé d'iodure.

Je n'ai préparé que les sels d'ammonium et de pyridine qui peuvent être obtenus assez purs.

d-Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate d'ammonium



A



B

Fig. 9.

La solution aqueuse précédente a été évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. J'ai obtenu en premier lieu de courtes aiguilles monocliniques (A) ayant l'aspect du sel d'ammonium racémique; leur solution était inactive sur la lumière polarisée. Une autre sorte de cristaux (B) est ensuite apparue parmi les premiers; ils étaient orthorhombiques et dextrogyres :

0 g. 0127 en 6 cm³ sous 2 dm. à 20° : $\rho_D = + 0^{\circ}80$, d'où : $[\alpha]_D = + 189^{\circ}$;

0 g. 0100 en 6 cm³ sous 2 dm. à 20° : $\rho_D = + 0^{\circ}67$, d'où : $[\alpha]_D = + 200^{\circ}$.

Lorsqu'un mélange de ces deux sortes de cristaux est traité par une petite quantité d'eau froide, les seconds se dissolvent plus rapidement que les premiers, ce qui permet d'isoler et de purifier ceux-ci.

La majeure partie du sel d'ammonium est restée incristallisable; débarrassé autant que possible des cristaux, le résidu visqueux s'est montré fortement dextrogyre, soluble dans moins de la moitié de son poids d'eau à 20°, et représentait le *d*-ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate d'ammonium.

Analyse :

Subst. séchée à l'air (*a*) : 0 g. 2149; trouvé o/o : perte en 2 heures à 120° : 4,69; Ru : 23,84; calc. pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{py}(\text{C}^2\text{O}_4)^2]\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$: Ru : 24,06; H₂O : 4,25 o/o.

J'ai vérifié que dans cette préparation, l'ammoniaque n'avait pas déplacé la pyridine; l'iridium-III-dipyridino-1.6-tétrachlorure de sodium $[\text{Ir py}_2\text{Cl}_4]\text{Na}$, qui donne par double décomposition avec les sels de pyridine un précipité extrêmement peu soluble, n'a pas réagi avec la solution du sel ci-dessus.

Le pouvoir rotatoire a été déterminé sur différentes préparations en raison de l'état de la substance :

a) 0 g. 0258 en 12 cm³ sous 2 dm. à 20° : $\rho_D = + 1^{\circ}77$, d'où : $[\alpha]_D = + 411^{\circ}$;

a) 0 g. 0134 en 6 cm³ sous 2 dm. à 20° : $\rho_D = + 1^{\circ}87$, d'où : $[\alpha]_D = + 418^{\circ}$;

b) 0 g. 0112 en 6 cm³ sous 2 dm. à 20° : $\rho_D = + 1^{\circ}66$, $[\alpha]_D = + 445^{\circ}$;

b) 0 g. 0208 en 10 cm³ sous 2 dm. à 20° : $\rho_D = + 1^{\circ}77$ $[\alpha]_D = + 425^{\circ}$; moyenne pour $[\alpha]_D = + 425^{\circ}$.

Le pouvoir rotatoire de ces solutions se conserve assez bien à la température ordinaire ; une solution de 0 g. 0420 en 20 cm³ a donné, à 20°, sous 2 dm. au moment de la préparation : $\rho_D = + 1^{\circ}80$, soit : $[\alpha]_D = + 428^{\circ}$ et, après 30 jours, $\rho_D = + 1^{\circ}80$; après trois mois et demi, la rotation était un peu plus faible $\rho_D = + 1^{\circ}70$, des moisissures s'étant développées dans la solution.

10 cm³ de la même solution fraîche ont été traités par 1 cm³ de potasse pure 1,6 N ; après 5 minutes la coloration devint jaune et le pouvoir rotatoire diminua sans s'annuler $\rho_D = + 0^{\circ}23$ (sous 2 dm.) ; après 3 minutes d'ébullition, et retour au volume primitif, la coloration devint rose, plus pâle que le rose originel et le pouvoir rotatoire disparut ; la coloration jaune correspond au déplacement de la pyridine (vérifié par l'odorat), sans transposition des groupes oxaliques ; le déplacement de ces groupes qui entraîne la perte du pouvoir rotatoire se produit à l'ébullition en solution alcaline.

l-Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate d'ammonium.

En traitant de la même façon le sel de quinine le plus soluble, j'ai obtenu : 1° des cristaux monocliniques du sel ammoniacal racémique ; 2° des cristaux orthorhombiques actifs sur la lumière polarisée :

0 g. 0101 en 6 cm³ sous 2 dm. à 20° : $\rho_D = - 0^{\circ}59$, d'où : $[\alpha]_D = - 175^{\circ}$.

3° le sel d'ammonium lévogyre incristallisable :

Analyse :

Subst. séchée à l'air 0 g. 1831 ; trouvé 0/0 : perte en 2 heures à 120° : 4,54 ; Ru : 23,91 ; calc. pour $[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2] \text{NH}^4, \text{H}^2\text{O}$: Ru : 24,04 ; H^2O : 4,25 0/0.

Pouvoir rotatoire :

0 g. 0148 en 6 cm³ sous 2 dm. à 20° : $\rho_D = - 2002$, d'où : $[\alpha]_D = - 4100$.

L'écart considérable entre le pouvoir rotatoire de l'ion complexe, déduit des rotations produites par les sels de quinine et celui des sels d'ammonium, révélait que les premiers sels obtenus par cristallisation fractionnée n'avaient pas atteint l'activité optique maximum ; j'ai donc préparé les sels de quinine correspondant aux sels d'ammonium incristallisables.

d-Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de l-quinine.

0 g. 22 du sel d'ammonium dextrogyre ont été dissous en 20 cm³ et 0 g. 20 de chlorhydrate basique de quinine en 10 cm³ d'eau ; les deux solutions bouillantes ont été mélangées ; les cristaux formés par refroidissement ont été séparés, lavés à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis recristallisés deux fois dans 60 cm³ d'eau bouillante ; j'ai recueilli ce qui se déposait à froid.

Pouvoir rotatoire (dans l'alcool-chloroforme) :

Après 1 crist. 0 g. 0274 en 20 cm³ sous 2 dm. à 25° : $\rho_D = + 0068$, $[\alpha]_D = + 2480$.

Après 2 crist. 0 g. 0242 en 20 cm³ sous 2 dm. à 25° : $\rho_D = + 0062$, $[\alpha]_D = + 2560$

L'écart observé entre les deux mesures est de l'ordre des erreurs expérimentales, la moyenne est : $[\alpha]_D = + 2520$. 100 g. d'eau ont dissous à 100°, 0 g. 43 et à 30°, 0 g. 04 de ce sel.

l-Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de l-quinine.

En partant du sel d'ammonium lévogyre, j'ai obtenu de la même façon un sel de quinine plus lévogyre que le sel isolé dans la cristallisation fractionnée.

Pouvoir rotatoire (dans l'alcool-chloroforme) :

Après 1 crist. 0 g. 0254 en 20 cm³ sous 2 dm. à 25° : $\rho_D = -0^{\circ}87$,
[α]_D = - 327°.

Après 2 crist. 0 g. 0347 en 20 cm³ sous 2 dm. à 25° : $\rho_D = -1^{\circ}20$,
[α]_D = - 346°.

Après 3 crist. 0 g. 0377 en 20 cm³ sous 2 dm. à 25° : $\rho_D = -1^{\circ}30$,
[α]_D = - 345°.

100 g. d'eau ont dissous à 100°, 1 g. 27 et à 30°, 0 g. 15 de ce sel.

Les deux sels *d* et *l* de quinine se sont montrés homogènes au microscope comme les sels obtenus par cristallisation fractionnée et avec des aspects analogues. La différence d'activité optique entre les premiers et les derniers et la difficulté d'obtenir une séparation complète suggèrent la possibilité d'une association cristalline entre les *d* et *l*-ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates de *l*-quinine ; cette hypothèse a été confirmée par l'étude des sels actifs d'ammonium.

*Syncristallisation des sels d'ammonium
dextrogyre et lévogyre.*

Des quantités équimoléculaires des sels droit et gauche en solutions concentrées donnent par mélange un précipité cristallin du racémique ammoniacal, beaucoup moins soluble ; cette formation banale du racémique correspond à l'union de quantités égales des deux antipodes et conduit à une substance inactive sur la lumière polarisée.

J'ai noté dans la préparation des sels actifs d'ammonium (page 218) la formation de cristaux orthorhombiques actifs sur la lumière polarisée, différents du sel racémique et du

sel actif pur. Ces cristaux se sont formés en petite quantité (quelques centigrammes) dans la préparation de l'isomère dextrogyre comme dans celle de l'isomère lévogyre.

J'ai pu les reproduire par union directe du sel actif et du sel racémique. 0 g. 067 de sel d'ammonium racémique et 0 g. 067 de sel lévogyre bien exempts de cristaux orthorhombiques ont été dissous dans 1 cm³ d'eau ; par évaporation lente j'ai obtenu d'abord des cristaux du sel racémique (monocliniques et dépourvus d'activité optique) qui ont été séparés (5 cg.); le lendemain, la cristallisation a fourni presque uniquement des cristaux orthorhombiques de 1 mm. de longueur (environ 1 cg.); le sel actif résiduel n'a pas cristallisé.

Des cristaux orthorhombiques provenant d'un sel dextrogyre et d'autres obtenus avec un sel lévogyre, dissous en quantités égales dans un peu d'eau, ont donné exclusivement des cristaux monocliniques du sel racémique.

La recristallisation dans l'eau de cristaux orthorhombiques bien formés et bien lavés a fourni des cristaux de deux sortes : monocliniques pour la plupart (racémique), quelques-uns orthorhombiques comme les cristaux primitifs ; tous étaient englués du sel actif incristallisable.

Les cristaux orthorhombiques constituent donc une association de molécules droites et de molécules gauches dans une proportion différente de celle qui caractérise un racémique ; cette combinaison est moins stable que le racémique, elle n'apparaît qu'en présence d'un excès de sel actif et se rompt au contact de l'eau. Il faudrait des quantités considérables de ruthénium pour obtenir une provision appréciable de ces cristaux orthorhombiques : j'ai dû limiter cette étude à des observations qualitatives. Des réactions microchimiques m'ont permis d'observer les mêmes phénomènes avec les sels de thallium qui présentent les mêmes formes que les sels d'ammonium.

On ne connaît jusqu'ici que deux exemples de syncristal-

lisation d'antipodes en proportions inégales : celui des *d* et *l*-benzylidène-camphres de Minguin, et celui des acides *d* et *l*-pinoniques de Fock ; ce dernier est d'ailleurs contesté.

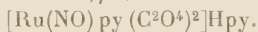
d et *l*-Ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates
de pyridinium $[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2] \text{H py}$.

A l'encontre du sel racémique, le sel actif d'ammonium échange son cation avec le chlorhydrate de pyridine.

0 g. 50 de sel d'ammonium dextrogyre et 0 g. 50 de chlorhydrate de pyridine en solution à 1 : 5 ont été mêlés et abandonnés à cristallisation lente ; avec une forte tendance à la sursaturation, la combinaison attendue s'est présentée sous la forme de beaux cristaux orthorhombiques rouge foncé qui ont été recristallisés dans quatre fois leur poids d'eau. Leur solution précipitait par l'iridium-III-dipyridino-1.6-tétrachlorure de sodium (v. page 218).

Analyse :

Subst. séchée à l'air 0 g. 1972 ; perte en 3 heures à 120° : négligeable ; Ru 0/0 ; trouvé : 21,70 ; calculé : 21,79 pour



Pouvoir rotatoire : 0 g. 0134 en 6 cm³ sous 2 dm. à 20° :

$$\rho_D = + 1^{\circ}83, \text{ d'où } [\alpha]_D = + 410^{\circ}.$$

Le sel de pyridine lévogyre a été préparé de la même façon avec le sel d'ammonium lévogyre :

Pouvoir rotatoire : 0 g. 0138 en 6 cm³ sous 2 dm. à 20° :

$$\rho_D = - 1^{\circ}85, \text{ d'où } [\alpha]_D = - 402^{\circ}.$$

*Pouvoir rotatoire de l'ion
ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalique.*

Du pouvoir rotatoire du sel de quinine dextrogyre (P. M. : 730), on déduit une rotation moléculaire de + 1839° ; le sel lévogyre conduit à la valeur — 2526°.

Le chlorhydrate neutre de quinine en solution dans l'alcool à 95° et le chloroforme à volumes égaux a un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = + 141^\circ$:

$\rho_D = - 0.087$ pour 0 g. 0613 en 20 cm³ sous 2 dm. à 20°, d'où l'on calcule pour la quinine dans ses sels $[M]_D = - 560^\circ$.

Le pouvoir rotatoire propre à l'ion ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalique a donc une valeur élevée : 2400°, d'après le sel de quinine le moins soluble, 2000° environ d'après le sel le plus soluble et naturellement le moins pur.

Du sel d'ammonium dextrogyre (P. M. : 423) on déduit une valeur un peu plus faible + 1965°, ce qui n'est pas surprenant pour un sel qui ne peut être purifié par cristallisation ; le sel de pyridine dextrogyre conduit à une valeur analogue : + 1921°.

II. RUTHÉNIUM-IV-NITROSOPYRIDINOTÉTACHLORURE DE POTASSIUM

a) *Préparation à partir du ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de potassium.*

6 g. de ce sel ont été chauffés avec 60 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$) à l'ébullition, dans une capsule ; un précipité cristallin rouge s'est formé ; en évaporant à sec, j'ai obtenu un mélange de cristaux rouges et de cristaux blancs ; le résidu repris par l'eau a donné une solution très acide contenant de l'acide oxalique et les cristaux rouges sont devenus roses et ne se sont dissous que dans l'acide chlorhydrique 5 N environ. J'ai récolté, en concentrant cette solution acide, 2 g. 50 de sel roux homogène.

Analyse :

Subst. séchée dans le vide sur la potasse : 0 g. 2422 ; perte en trois heures à 120° : négligeable ; trouvé 0/0 : Ru : 26,25 ; Cl vol : 27,4 ; ClK : 19,07 ; calculé pour $[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py Cl}^4]\text{K}$: Ru : 25,97 ; Cl vol : 27,15 ; ClK : 19,02 0/0.

L'action de l'acide chlorhydrique se borne donc au déplacement des deux groupes oxaliques ; la liaison entre la pyridine et le métal central n'est pas rompue ; à 100°, il est impossible de revenir au ruthénium-IV-nitrosopentachlorure.

b) *Préparation à partir du ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium.*

14,5 g. de chlorosel nitrosé dissous dans 75 cm³ d'eau tiède ont été additionnés de 5 cm³ de pyridine pure à 58 o/o ; le liquide a été chauffé à 100° dans un ballon avec un bon réfrigérant à reflux ; en 10 minutes la coloration rouge est passée au brun ; j'ai chauffé encore 20 minutes et la solution filtrée, évaporée presque à sec, a été reprise par l'acide chlorhydrique 5 N environ qui a laissé cristalliser le sel roux précédent.

Analyse :

Subst. séchée dans le vide sur la potasse : 0 g. 1710 ; anhydre ; trouvé o/o : Ru : 25,82 ; Cl vol. : 27,09 ; ClK : 19,20.

Le ruthénium-IV-nitrosopyridinotétrachlorure de potassium est moins soluble dans l'acide chlorhydrique dilué que le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium ; l'introduction de la pyridine a donc diminué la solubilité de la combinaison complexe. Elle a diminué aussi sa résistance à l'hydrolyse, car le nouveau produit, recristallisé dans l'eau pure, s'altère et perd du chlorure de potassium. Les alcalis fixes libèrent la pyridine de cette combinaison ; mais elle y est dissimulée à l'iridium-IV-*trans*-dipyridinotétrachlorure de sodium. L'action de la pyridine à une température plus élevée, ou l'action ultérieure de la pyridine à 100°, conduit à des combinaisons rouges, vertes et finalement jaunes, plus riches en pyridine.

c) Transformation du ruthénium-IV-nitrosopyridino-tétrachlorure en ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de potassium.

1 g. 95 de ruthénium-IV-nitrosopyridinotétrachlorure de potassium et 1 g. 85 d'oxalate neutre de potassium (deux molécules par atome de ruthénium) ont été dissous dans 36 cm³ d'eau, puis chauffés une demi-heure au bain-marie : la solution est devenue rapidement rouge ; filtrée, puis évaporée lentement, elle a donné des cristaux incolores de chlorure de potassium et des cristaux rouges de ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de potassium ; j'ai isolé ces derniers en traitant par l'eau froide qui dissout plus rapidement le chlorure de potassium ; je n'ai pas obtenu d'autre combinaison du ruthénium.

Analyse :

Subst. séchée à l'air : 0 g. 1837 ; perte en trois heures à 130° : 13,25 0/0 ; Ru : 20,17 ; K : 7,75 0/0 ; calculé pour 2[Ru(NO) py (C²O⁴)²]K, 9H²O : Ru : 20,07 ; K : 7,71 0/0.

La pyridine déjà substituée ne retarde pas la substitution des deux groupes oxaliques, qui est si rapide, qu'on ne peut s'arrêter au dérivé monoxalaté. Cette préparation du ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de potassium est moins pratique que celle indiquée précédemment, en raison du mauvais rendement de la préparation de [Ru(NO) py Cl⁴]K à partir de [Ru(NO)Cl⁵]K².

Le passage de [Ru(NO) py (C²O⁴)²]K à [Ru(NO) py Cl⁴]K en milieu acide sans arrachement de pyridine et l'obtention d'un sel complexe unique dans la réaction inverse entre sels neutres montrent que le groupe nitrosé et la pyridine occupent les mêmes positions respectives dans le chlorosel et l'oxalosel ; il faut donc les situer sur deux sommets contigus de l'octaèdre de Werner (isomères 1.2 ou *cis*).

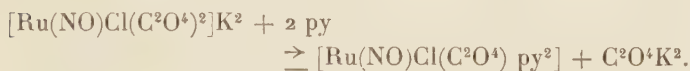
CHAPITRE III

COMBINAISONS NITROSÉES DIPYRIDINÉES

Dans l'action de la pyridine sur le ruthénium-IV-nitroso-chlorodioxalate de potassium brut le produit principal résulte de la substitution d'une molécule de pyridine à une molécule de chlorure de potassium

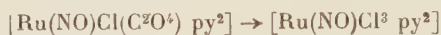


il est accompagné d'un produit secondaire insoluble provenant de la substitution de deux molécules de pyridine à une molécule d'oxalate de potassium (un groupe oxalique occupe deux places de coordination)



Lorsqu'on opère avec le ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate cristallisé pur on n'obtient, dans les mêmes conditions, que le premier produit; le second paraît donc se former à partir de petites quantités d'un ruthénium-IV-nitrosodichlorodioxalate isomère qui n'a pas été isolé; la mobilité de l'atome de chlore varie avec sa position par rapport au groupe NO; pour l'un des isomères la substitution de la pyridine ne pouvant se faire aux dépens du chlore se fait aux dépens d'un groupe oxalique; en bonne logique on attribuerait aux deux complexes les constitutions suivantes (fig. 10) si l'on n'avait quelques raisons de croire à la possibilité d'une transposition de la molécule lors de l'introduction de la pyridine.

Le ruthénium-IV-nitroschloroxalate dipyridiné, traité par l'acide chlorhydrique concentré bouillant se transforme en ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné



et celui-ci au contact de l'eau ou d'un acide dilués'hydrolyse en ruthénium-IV-nitrosohydroxodichlorure dipyridiné.



Ce dernier se trouve aussi dans les produits d'action de la pyridine sur le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure ou le ruthénium-IV-nitrosopyridinotétrachlorure de potassium.

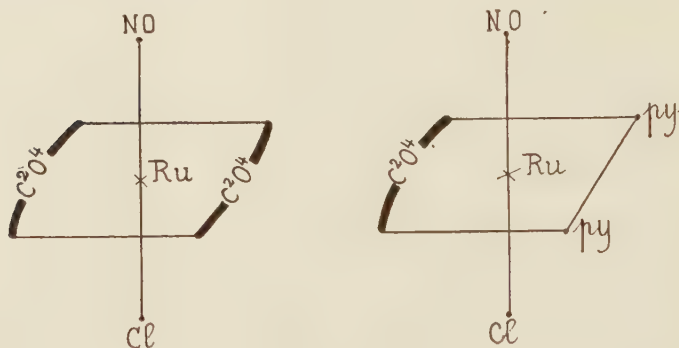
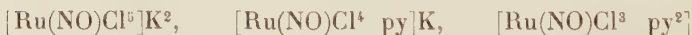


Fig. 10.

L'hydratation du ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné a donné lieu à des observations curieuses qui seront développées. Lorsqu'on compare vis-à-vis de l'eau



on constate que l'introduction de la pyridine dans la combinaison complexe augmente considérablement la tendance à l'hydrolyse.

EXPÉRIENCES

Ruthénium-IV-nitroschloroxalate dipyridiné

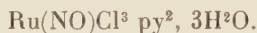
Dans la préparation décrite p. 208, j'ai recueilli 2 g. 4 de cristaux rouge violacé, insolubles dans l'eau, mêlés d'une petite quantité de cristaux verts très fins. La proportion de ces derniers augmente quand l'action de la pyridine et de la chaleur est prolongée; ils correspondent à une combinaison complexe condensée et leur étude a été réservée.

Les cristaux rouges, séparés à la pince, se sont montrés insolubles dans tous les solvants.

Analyse :

Substance séchée à l'air : 0 g. 3902; perte en 2 heures à 120° : négligeable; Ru : 24,6 o/o; K : néant; subst. : 0 g. 2397; Ru : 24,6; Cl : 8,59 o/o; subst. : 5 mg. 290; N : 10,03 o/o; calculé pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{C}^2\text{O}^4) \text{py}^2]$: Ru : 24,61; Cl : 8,58; N : 10,16 o/o.

Cette substance est soluble à chaud dans une solution de potasse étendue avec dégagement de pyridine.

Ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné

Les cristaux rouges traités à l'ébullition par 50 fois leur poids d'acide chlorhydrique concentré se sont dissous complètement à la longue. La solution filtrée à chaud, puis abandonnée à un refroidissement très lent, a fourni de belles aiguilles rouges monocliniques de plusieurs millimètres de longueur sur un demi-millimètre de largeur. Elles ont été lavées à l'alcool absolu et desséchées dans un exsiccateur à chaux. Dans d'autres préparations, j'ai obtenu des cristaux plus courts, très riches de facettes avec un léger dichroïsme rose pâle-rose foncé.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1541 : perte en 2 heures à 120° : 9,67 o/o, après 2 heures à 140° : 11,59 o/o ; Ru : 22,71 ; Cl : 23,36 o/o ; subst. : 6 mg. 477 : N : 9,27 o/o ; calculé pour $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^3 \text{py}^2, 3\text{H}_2\text{O}$: Ru : 22,59 ; Cl : 23,64 ; N : 9,33 ; $2\text{H}_2\text{O}$: 8,00 ; $3\text{H}_2\text{O}$: 11,99 o/o.

Cette substance ne perd donc pas toute son eau à 120°. Dans une autre expérience, sur 0 g. 1794, la perte à 120° n'a pas dépassé 9,42 o/o. 0 g. 1256 ont perdu en 48 heures à 20°, dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, 7,6 o/o, c'est-à-dire à peu près deux molécules d'eau ; à l'air en 2 heures cette eau a été reprise intégralement ; le produit réhydraté chauffé 3 heures à 110° a perdu alors 11,9 o/o de son poids ; sous ce dernier état, la substance exposée à l'air humide n'a pas repris d'eau (pas 0 mg. 1 en 15 jours à 20-30°) ; la dernière déshydratation a été accompagnée d'ailleurs d'une altération ; la substance était devenue jaune à la surface, rose en profondeur.

Le chauffage prolongé des aiguilles rouges avec l'acide chlorhydrique concentré paraît enlever de la pyridine à la combinaison complexe, car il conduit à des produits bruns solubles dans l'acide chlorhydrique froid et dans l'eau.

Le ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné est légèrement soluble dans le méthanol et l'éthanol absolus, insoluble dans le chloroforme, l'éther ou le benzène anhydres.

*Hydrolyse du ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné :
ruthénium-IV-nitrosohydroxodichlorure dipyridiné*



Au contact de l'eau les aiguilles rouges changent immédiatement de couleur, font place à un produit saumon, insoluble dans l'eau qui devient très acide. Par contre dans l'alcool à 96°, les aiguilles ne changent pas de couleur avant de se dissoudre.

0 g. 1846 d'aiguilles rouges ont été traités cinq fois par 10 cm³ d'eau tiède; le produit insoluble saumon a été séparé, lavé à l'eau froide et séché à l'air; les filtrats ont été réunis, ils étaient légèrement roses, l'insolubilité de la combinaison n'étant pas absolue; j'y ai ajouté un excès de nitrate d'argent et trois gouttes d'acide nitrique concentré; le chlore ionisé déduit du poids de chlorure d'argent recueilli correspondait à 7,90 o/o de la substance traitée (calculé pour 1 Cl libéré: 7,88 o/o).

Analyse de la substance saumon :

Subst. : 0 g. 1503; perte en 2 heures à 120° : 1,1 o/o; Ru : 26,80; Cl : 18,58 o/o; calculé pour [Ru(NO)(OH)Cl² py²] : Ru : 26,93; Cl : 18,78 o/o.

Ce ruthénium-IV-nitrosohydroxodichlorure dipyridiné est insoluble dans la plupart des solvants organiques : la pyridine le dissout complètement, en 2 heures à 100°, en donnant une substance jaune, soluble dans l'eau, dont le chloromercurate et le pyrophosphate sont peu solubles; il se dissout assez bien dans l'acide acétique concentré, mais sans changement de coloration; au contact de l'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$) il prend la couleur rouge du ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné; si l'on chauffe on obtient une solution de ce dernier qui fournit par refroidissement les aiguilles rouges caractéristiques.

Les rapports entre les aiguilles rouges et le produit saumon sont exprimés par les deux réactions inverses :



La réaction dans le sens de gauche à droite est prépondérante lorsqu'on met en contact l'eau et les aiguilles rouges. J'ai déterminé approximativement la concentration de l'acide chlorhydrique qui s'oppose à l'hydrolyse à la température ordinaire; le changement de coloration des aiguilles rouges est un test assez sensible, permettant d'opérer sur de très

petites quantités de matière; j'ai donc mis en contact de très fines aiguilles rouges avec de l'acide chlorhydrique N plus ou moins dilué; à 20° la coloration rouge est conservée pour les concentrations supérieures à N/14 et altérée pour les concentrations inférieures à N/16; l'hydrolyse cesse donc à 20° pour une concentration en acide chlorhydrique voisine de 0,066 N.

*Constitution du ruthénium-IV-nitrosotrichlorure
dipyridiné.*

Sur les trois molécules d'eau de la combinaison complexe, l'une au moins doit être considérée comme de l'eau de constitution; elle reste fixée en totalité dans le vide sec et en majeure partie à 120°; elle n'est éliminée qu'à une température où se volatilise un peu d'acide chlorhydrique si l'on en juge sur le changement de coloration de la substance et le déficit en chlore du résidu.

On serait tenté, d'après cela, d'admettre la formule $\text{Cl}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})_2\text{Cl}^2\text{py}^2]$, mais elle est en désaccord avec d'autres faits.

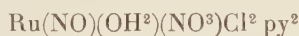
Un tel cation complexe devrait donner un chloroplatinate ou un chloroiridate peu soluble, ce qui n'a pas été observé.

D'autre part le chlore n'est pas ionisé dans cette combinaison. Des aiguilles rouges ont été longuement lavées à l'alcool absolu pour éliminer l'acide chlorhydrique retenu, puis déshydratées à 120°; la substance rose, qui correspondait encore à la formule $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^3\text{py}^2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été dissoute dans l'alcool absolu; cette solution ne précipitait pas au contact d'un cristal de nitrate d'argent bien sec; un précipité de chlorure et une réaction acide sont apparus par addition de quelques gouttes d'eau. La même expérience a été répétée avec le méthanol absolu. Dans l'alcool anhydre le chlorure de potassium donne un précipité de chlorure d'argent. Le chlore et l'eau sont donc en même temps dissimu-

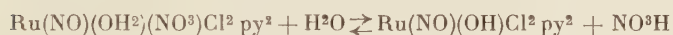
lés et la substance doit être formulée $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}^2)\text{Cl}^3 \text{py}^2]$.

Le produit d'hydrolyse saumon est plus soluble dans l'acide nitrique concentré que dans l'acide chlorhydrique ; la solution nitrique évaporée lentement a fourni de beaux cristaux rouges paraissant monocliniques ; ils ont été broyés et lavés abondamment à l'alcool absolu ; au contact de l'eau, ils ont pris la couleur saumon en cédant de l'acide azotique sans libérer d'acide chlorhydrique ; cependant les deux atomes de chlore de la combinaison complexe n'avaient pas été remplacés par deux groupes NO^3 , car le traitement par la potasse fit apparaître du chlore ionisé.

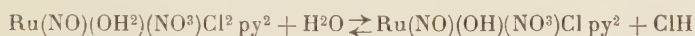
Par conséquent dans l'hydrolyse de :



l'élimination de l'acide ne se fait pas aux dépens de l'un quelconque des atomes ou groupements électronégatifs ; l'un d'eux est spécialement lié à la molécule d'eau dissimulée (voir p. 247) ; la réaction est :



et non pas :



*Action de la pyridine sur le
ruthénium-IV-nitrosopyridinotétrachlorure de potassium.*

L'action de la pyridine en excès sur $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}]^5\text{K}^2$ ou sur $[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} \text{Cl}^4]\text{K}$ donne un mélange de produits difficilement séparables. J'ai isolé le ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné en opérant de la façon suivante : 3 g. 20 de ruthénium-IV-nitrosopyridinotétrachlorure de potassium ont été dissous à chaud dans 32 cm^3 d'eau et j'ai ajouté à la solution 1 cm^3 2 de pyridine à 58 o/o, soit un peu plus d'une molécule de base par atome de ruthénium. Le mélange a été placé dans une ampoule scellée et chauffé au bain-marie bouillant ; la coloration s'est altérée après quelques

minutes, en devenant orangée, puis un précipité saumon est apparu; il a été séparé après deux heures de chauffage lorsque son volume a cessé d'augmenter. Le traitement de ce précipité par l'acide chlorhydrique bouillant a laissé insoluble une poudre rose dont l'étude sera reprise; la majeure partie du produit passant en solution; la liqueur filtrée a fourni par refroidissement les aiguilles rouges caractéristiques du ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné avec un rendement assez faible (0 g. 50).

Analyse :

Subst. : 0 g. 2210; Ru : 22,65; Cl : 23,56 o/o; calculé pour $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^3 \text{py}^2, 3\text{H}^2\text{O}$: Ru : 22,59; Cl : 23,64 o/o.

Ce produit s'est hydrolysé comme le ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné provenant du dérivé oxalaté.

..

En résumé, parmi les dérivés que peut engendrer l'introduction de deux molécules de pyridine dans les chlorosels ou oxalosels nitrosés du ruthénium, j'ai isolé trois substances :

le ruthénium-IV-nitrosochlorooxalate dipyridiné :



le ruthénium-IV-nitrosotrichlorure dipyridiné :



le ruthénium-IV-nitrosohydroxodichlorure dipyridiné :



Elles sont étroitement reliées entre elles et les deux molécules doivent y occuper les mêmes positions respectives par rapport à l'atome de ruthénium et au groupe nitrosé. La seconde combinaison s'hydrolyse très facilement et ses propriétés lui font attribuer une constitution :

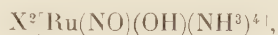


qui s'écarte un peu du cadre de la théorie de Werner.

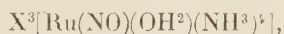
CHAPITRE IV

COMBINAISONS NITROSÉES ÉTHYLÈNEDIAMINÉES

L'action de l'ammoniaque sur le ruthénium-IV-nitroso-pentachlorure de potassium conduit à une tétrammine



susceptible d'exister sous deux formes, suivant que les groupes (NO) et (OH) occupent deux positions contiguës ou opposées sur l'octaèdre; une seule forme a été observée jusqu'ici (Joly 3). Le sel hydroxo $\text{X}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})(\text{NH}^3)^4]$, sous l'influence d'un acide, se transforme en sel aquo



puis, par ébullition avec l'acide, en sel acido $\text{X}^2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}(\text{NH}^3)^4]$. Ces réactions découvertes par Joly (3) ont été interprétées par Werner (6), en faveur de sa théorie de l'hydrolyse des sels.

Werner et Smirnof (7) ont substitué aux quatre molécules d'ammoniaque deux molécules d'éthylènediamine en faisant agir cette dernière base à 100° sur le bromure de ruthénium-IV-nitrosohydroxotétrammine

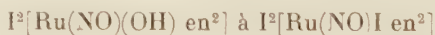


Les deux auteurs ont signalé pour la nouvelle combinaison une transformation analogue à celle des tétrammines sous l'influence des hydracides concentrés et d'une température supérieure à 100°; ils n'ont point indiqué de détails sur les substances obtenues, de couleur orangé (sel aquo) et brun-rouge foncé (sel acido); le travail a été interrompu par la

mort de Werner, car il figure dans un des trois mémoires posthumes de ce savant qui a jeté tant de lumière sur les combinaisons complexes.

La nouvelle combinaison a vraisemblablement la même structure que la tétrammine primitive, les deux séries de sels ayant des spectres d'absorption analogues. Werner et Smirnoff ont essayé de déterminer laquelle des structures *cis* ou *trans* convient à ces sels ; l'isomère diéthylènediaminé *cis* est dédoublable en inverses optiques ; la cristallisation fractionnée des *d-α*-bromocamphosulfonates, *d*-camphre- α (?)-sulfonates, *d*-camphorates, *d*-camphre-nitronates, *d*-tartrates, n'ayant pas permis d'isoler deux antipodes, les auteurs ont conclu qu'ils avaient entre les mains des sels *trans*.

Le groupe NO exercerait-il dans la substitution de l'ammoniaque ou de l'éthylènediamine des actions attractives comme on en voit sur le noyau benzénique ? Des expériences négatives ne permettent pas de l'affirmer ; j'ai examiné si l'action directe de l'éthylènediamine sur $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ conduisait réellement à une combinaison diéthylènediaminée unique ; la conclusion est nette : il se forme pratiquement un seul sel de ruthénium-IV-nitrosohydroxodiéthylènediamine, celui de Werner ; il est accompagné d'un produit d'une substitution moins avancée. L'action des hydracides et de la chaleur n'est pas limitée à la formation des sels aquo et acido selon les vues de Werner et Smirnoff. L'eau de ces sels aquo est très mobile et leurs propriétés s'accordent mal avec la conception ancienne des sels aquo ; j'ai dû adopter des formules un peu différentes des formules de Werner ; les sels rouge foncé correspondent à une isomérisation. On peut passer de



et celui-ci se transforme par un chauffage prolongé au bain-marie ou à l'autoclave en un isomère. Le dérivé hydroxo ne subit pas la même transformation ; celle-ci est analogue à celle

du chlorure de cobalt-III-*trans*dichlorodiéthylènediamine en sel *cis* par simple chauffage à 100° (4). Si la série de Werner et Smirnof est bien celle des dérivés *trans*, la nouvelle série doit être celle des dérivés *cis*; je me réserve de contrôler plus tard cette conclusion, en essayant de dédoubler la nouvelle série en inverses optiques. Que l'action de l'éthylènediamine sur le ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium donne pratiquement un seul dérivé diéthylènediaminé, cela tient à la vitesse de formation beaucoup plus faible du dérivé le plus stable.

EXPÉRIENCES

I

A. — Action de l'éthylènediamine sur le ruthénium-IV nitrosopentachlorure de potassium.

20 g. de ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium, dissous dans 80 cm³ d'eau bouillante, ont été additionnés de 12 cm³ 4 d'une solution d'éthylènediamine à 50 o/o, c'est-à-dire deux molécules pour un atome de ruthénium. Immédiatement la couleur de la solution a changé et l'odeur de l'amine a disparu. Le produit obtenu avait une réaction neutre et une partie aliquote, abandonnée à la cristallisation, n'a donné que des cristaux incolores de chlorure de potassium au milieu d'une substance incristallisable brune. Dans aucune préparation, le complexe éthylènediaminé n'a cristallisé directement. Comme Werner et Smirnof, j'ai dû avoir recours à la précipitation à l'état d'iodure peu soluble. A la totalité de la solution, j'ai ajouté 40 g. d'iodure de sodium desséché dissous dans 40 cm³ d'eau; il n'y a pas eu précipitation immédiate; après 12 heures de repos,

une pellicule noire irisée (*a*) et de petits cristaux brun-rouge (*b*) sont apparus à la surface; les cristaux (4 g. 4) ont été séparés facilement de la pellicule (0 g. 4). Après une ébullition de 10 minutes, un nouveau précipité de cristaux brun-rouges s'est formé et a été séparé de la solution bouillante (5 g.). Par refroidissement la liqueur a abandonné des aiguilles jaune d'or (*c*); la concentration au tiers du volume en a fourni une seconde récolte, soit au total 14 g. 3 de produit lavé et desséché. Les eaux-mères, par concentration et précipitation à l'alcool, n'ont donné que des chlorures et iodures alcalins et de petites quantités des produits *b* et *c*. Le résidu final, chauffé avec de l'acide chlorhydrique 2 N a fourni 1 g. de combinaison chlorhydrique du produit *c*, puis à la longue 0 g. 20 de cristaux noirs groupés et 3 g. d'une masse gommeuse noire, insoluble dans l'eau (produit *d*). Ces deux derniers produits sont des periodures formés grâce à la libération d'iode dans l'oxydation de l'acide iodhydrique de la solution; ils fondent au-dessous de 100° et perdent de l'iode à l'air et au contact du sulfure de carbone.

Produit c :

Le produit principal est constitué, suivant le mode de cristallisation, par des aiguilles ou des paillettes, de couleur jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, assez solubles dans l'alcool froid, ayant la composition et l'aspect de l'iodure de la série hydroxo de Werner et Smirnof.

Analyse : Subst. séchée à l'air : 0 gr. 3402; perte à 140° : nulle; réduite dans l'hydrogène, cette substance cède difficilement son iode; une réduction prolongée est nécessaire pour obtenir du ruthénium exempt d'iode.

Trouvé : Ru : 19,48 ; I : 48,01 ; sur 4 mg. 315 : trouvé : N : 13,33 0/0; calculé pour $I^2[Ru(NO)(OH)en^2]$: Ru : 19,46 ; I : 48,59 ; N : 13,39 0/0.

Produit d.

Cette substance se présente sous la forme d'une masse gommeuse qui a été pétrie avec de l'eau et lavée longuement; elle retient beaucoup d'eau (perte à 120° : 10 o/o, eau et non iode).

Analyse :

Subst. desséchée à 120° : 0 g. 1497; Ru : 13,6; I : 66,4 o/o; calculé pour $I^2 \cdot I^2[Ru(NO)(OH)en^2]$: Ru : 13,1; I : 65,4 o/o.

Abandonné plusieurs mois à l'air, ce periodure s'est transformé en une poudre jaune ayant toutes les propriétés de l'iodure de ruthénium-IV-nitrosohydroxodiéthylènediamine $I^2[Ru(NO)(OH)en^2]$. La fraction de cette substance qui restait dans les eaux-mères a dû être transformée par l'acide chlorhydrique en $I^2[Ru(NO)(ClH.OH)en^2]$ (voir page 247) qui a précipité avec une molécule d'iode (produit *d*) et ce dernier dans le traitement prolongé à l'eau est devenu un produit hydroxo $I^2 \cdot I^2[Ru(NO)(OH)en^2]$.

Produit b.

Les cristaux brun-rouge sont insolubles dans l'eau même chaude, très peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. L'analyse a porté sur la substance obtenue à l'ébullition, lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther. La séparation de l'iode et du ruthénium y est également difficile; le produit ne contenait pas de chlore.

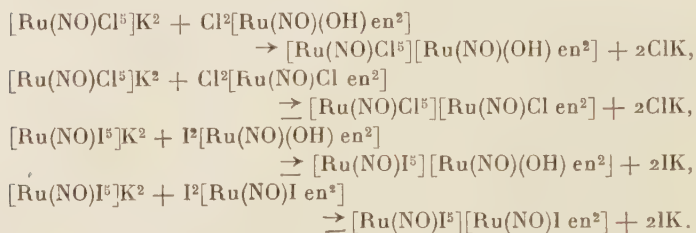
Analyse :

Perte à 130° : nulle; trouvé : Ru : 17,57-17,74-17,71; I : 64,8-65,3; N : 7,28 o/o; calculé pour $Ru(NO)I^3en$; Ru : 17,75; I : 66,53; N : 7,33 o/o.

Le produit *b* a donc la composition $Ru(NO)I^3en$, qui est celle d'un non-électrolyte $[Ru(NO)I^3en]$, ou d'un sel à deux ions complexes tel que :



J'ai préparé divers sels à deux ions complexes par double décomposition :



Ce sont des précipités de formes cristallines très nettes, peu solubles à froid ; ils se distinguent tout de suite du produit *b* par leur solubilité notable dans l'eau chaude.

Il faut donc attribuer au produit *b* la formule $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3\text{en}]$; contrairement à la plupart des non-électrolytes, il est insoluble ou peu soluble dans les solvants organiques.

Produit a.

La pellicule noire irisée a été séparée des cristaux brun-rouge grâce à sa viscosité. Chauffée avec de l'eau, elle a donné un produit brun.

Analyse :

Subst. séchée à l'air : 0 g. 2611 ; perte en 2 heures à 130° : 3,86 o/o ; trouvé : Ru : 16,5 ; I : 66,1 o/o ; calculé pour $\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3\text{en}$, H^2O : Ru : 17,2 ; I : 64,5 ; H^2O : 3,04 ; la substance retenait 2 o/o d'iode de sodium ; son état physique et son altérabilité n'ont pas permis une purification plus avancée.

Le bilan de la réaction s'établit ainsi :

$\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$	14 g. 3 directement,
»	1 g. combinaison chlorhydrique,
»	2 g. 4 sous la forme de periodure,
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3\text{en}]$	9 g. 8 produits <i>a</i> et <i>b</i> .

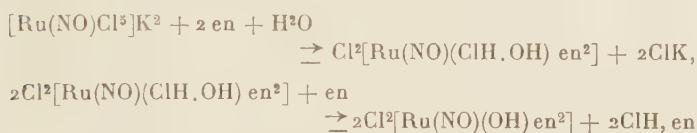
soit 27 g. 5 de produits mono- et diéthylènediaminés.

Le rendement théorique à partir de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^5]\text{K}^2$ serait :

pour $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$	27 g.
et pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3\text{en}]$	29 g. 6.

Il n'y a donc que très peu de substance qui ait échappé à la caractérisation. S'il se forme un isomère de la combinaison de Werner, il ne peut exister qu'en petite quantité ; peut-être faut-il lui attribuer les 2 dg. de période cristallisé obtenus en dernier lieu, rien ne permet de l'affirmer ; la difficulté de purifier la substance et sa rareté n'ont pas permis de pousser bien loin les investigations.

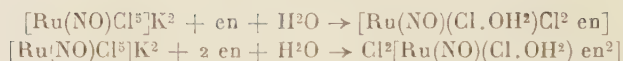
La formation d'une quantité importante de produits monoéthylènediaminés dans la réaction avec deux molécules de base s'explique par la salification d'une partie de cette base lors de l'apparition du composé hydroxo :



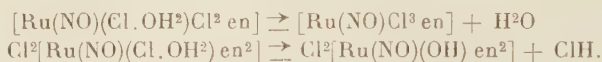
le chlorhydrate d'éthylènediamine ne réagit plus dans les conditions de l'expérience ; un cinquième de la base est perdu ; le reste se répartit sur la totalité du chlorosel : 16 o/o environ pour former un dérivé monosubstitué, 64 o/o pour former un dérivé disubstitué ; les proportions relatives de chacun d'eux qui ont été obtenues correspondent bien à ce partage.

Il est remarquable que la formation du composé hydroxo se produise pour le dérivé disubstitué et non pour le dérivé monoéthylènediaminé ; par la présence de trois atomes d'halogène, la molécule complexe garde encore la résistance à l'hydrolyse qui est caractéristique du ruthénium-IV-nitroso-pentachlorure. La nécessité d'une ébullition pour précipiter la majeure partie du ruthénium-IV-nitrosotriiodure éthylènediaminé $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3\text{en}]$, laisse supposer qu'il se forme aux dépens d'un complexe aquo détruit par le chauffage, et dont la séparation est assez difficile (produit *a*).

L'introduction d'une ou de deux molécules d'éthylènediamine dans l'ion complexe est donc accompagnée de l'introduction d'une molécule d'eau :



les produits définitifs de la réaction se formeraient à partir de ces produits primaires (l'échange de Cl contre I mis à part)



On obtient les mêmes produits lorsqu'on fait agir directement l'éthylènediamine sur le ruthénium-IV-nitrosopentaiodure de potassium.

B. — *Préparation du Ruthénium-IV-nitrosotriiodure éthylènediaminé* $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3 \text{en}]$.

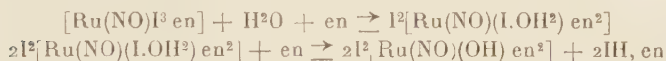
Ainsi qu'on peut le prévoir, l'action d'une seule molécule d'éthylènediamine sur le complexe nitrosé donne un rendement meilleur en produit monosubstitué.

A 2 g. de ruthénium-IV-nitrosopentachlorure de potassium, j'ai ajouté 1 cm³ 30 d'une solution d'éthylènediamine à 25 o/o (soit une molécule d'amine par atome de ruthénium); la coloration s'est modifiée lentement, passant au brun clair en deux heures; après trois jours, je n'ai obtenu qu'un infime précipité microcristallin; par concentration à froid il ne s'est formé qu'une masse visqueuse rougeâtre et des cristaux cubiques incolores. La solution additionnée de 2 g. d'iodure de sodium sec a fourni un léger précipité brun (0 g. 10) qui n'a pas été étudié; le filtrat chauffé a donné d'abord un précipité visqueux noirâtre de la substance *a* (voir page 240) (0 g. 75) et finalement, par ébullition prolongée, un précipité cristallin rouge de la substance *b* (1 g. 30 soit 44 o/o du rendement théorique).

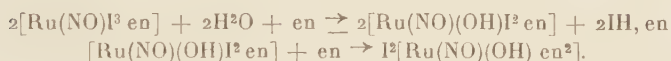
C. — *Passage de* $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3 \text{en}]$ *à* $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}) \text{en}^2]$.

1 g. de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3 \text{en}]$ en suspension dans 5 cm³ d'eau a été additionné de 1 cm³ 05 d'une solution d'éthylènediamine à 10 o/o; à froid les cristaux rouges se sont dissous visible-

ment ; à 100° la dissolution fut rapide ; après une demi-heure, les deux tiers du produit étaient dissous ; le résidu prit une couleur brune et resta insoluble malgré un chauffage prolongé ; il suffit d'ajouter la moitié de la quantité d'éthylènediamine employée en premier lieu et de chauffer au bain-marie pour faire entrer tout en solution. Par refroidissement la liqueur a donné exclusivement les lamelles jaune d'or du produit de Werner et Smirnoff ; une seule molécule d'éthylènediamine est donc insuffisante pour passer du produit monoéthylènediaminé au produit diéthylènediaminé ; l'amine concourt à la formation du groupement hydroxo et la substitution comporte les deux réactions :



ou bien :



Le changement de couleur du produit primitif avant sa dissolution rend plus vraisemblable le second mécanisme ; le produit brun intermédiaire paraît être $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{I}^2 \text{en}]$.

Les lamelles obtenues dans cette réaction ont été transformées par un excès d'acide chlorhydrique en combinaison chlorhydrique (voir page 245) dont les aiguilles sont plus caractéristiques ; un examen minutieux à la loupe et au microscope a confirmé la présence d'une seule sorte de cristaux et par conséquent d'un seul produit de réaction.

D. — Action d'un excès d'éthylènediamine sur $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3 \text{en}]$.

J'ai mêlé 1 g. de ruthénium-IV-nitrosotriiodure éthylènediaminé, 2 cm³ d'eau et 2 cm³ d'une solution d'éthylènediamine à 25 o/o ; la dissolution, lente à froid, s'est achevée rapidement à l'ébullition en donnant d'abord une liqueur

jaune clair (solution de $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$) qui est devenue brune; en évaporant, j'ai obtenu un résidu brun-noirâtre visqueux très soluble dans l'eau et l'alcool. La solution aqueuse ne précipitait plus par l'iodure de potassium; mais le réactif iodo-ioduré y détermina la précipitation d'un produit noir incristallisable, fusible au-dessous de 100° et ressemblant au produit *d*. Je n'ai pas poursuivi l'étude de cette substance mal définie; l'expérience montre que l'action de l'éthylènediamine sur les complexes nitrosés du ruthénium peut aller plus loin que la formation d'une combinaison diéthylènediaminée.

E. — *Propriétés du ruthénium-IV-nitrosotriiodure éthylènediaminé.*

a) *Action du chlore : ruthénium-IV-nitrosotrichlorure éthylènediaminé.*

Sous l'action du chlore à chaud en présence de l'eau, le produit $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3\text{en}]$ perd progressivement de l'iode; il faut prolonger la réaction plusieurs heures pour que le dégagement d'iode cesse: il ne se forme pas de peroxyde de ruthénium; dans les mêmes conditions $[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{K}^2$ ou $[\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3$ en fourniraient abondamment.

1 g. 20 de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3\text{en}]$ en suspension dans 25 cm³ ont été portés à l'ébullition dans un courant de chlore; le chauffage et le courant gazeux ont été maintenus jusqu'à disparition des vapeurs violettes; la liqueur bouillante jetée sur un filtre n'a laissé qu'un léger résidu inattaqué; par refroidissement un précipité microcristallin est apparu; j'ai recueilli 0 g. 50 de prismes brun clair, très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool à 95° froid ou dans l'éther; la température la plus favorable pour obtenir des cristaux assez gros est 40° .

Analyse :

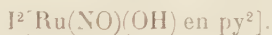
Subst. 0 g. 1827; anhydre; Ru : 34,2; Cl : 35,1; I : néant;
calculé pour $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^3\text{en}]$: Ru : 34,1; Cl : 35,7 o/o.

b) Action de l'ammoniaque.

Le ruthénium-IV-nitrosotriiodure-éthylènediaminé se dissout rapidement dans l'ammoniaque concentrée en donnant une solution jaune qui, évaporée, laisse des lamelles analogues à celles de l'iodure de Werner et Smirnoff; la nouvelle combinaison doit être $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}(\text{NH}^3)^2]$, intermédiaire entre $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$ et $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})(\text{NH}^3)^4]$.

c) Action de la pyridine.

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3\text{en}]$ se dissout également dans la pyridine; la solution jaune précipite par addition d'eau ou cristallise par refroidissement en aiguilles ou lamelles jaunes qui doivent correspondre également à une tétrammine



II

Action des hydracides sur $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$.

L'iodure de ruthénium-IV-nitrosohydroxodiéthylènediamine est très peu soluble dans un acide faible comme l'acide acétique, mais il se dissout bien dans les solutions concentrées des hydracides.

*Action de l'acide chlorhydrique sur $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$.**Remarques sur les sels aquo.*

0 g. 80 de $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$ bien purifié et 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$) ont été chauffés au bain-marie bouillant; la solution jaune a foncé rapidement et pris

une couleur orangée; par refroidissement, j'ai obtenu de belles aiguilles monocliniques orangées qui ont été lavées à l'alcool fort, puis à l'éther et séchées à l'air.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2338; perte en 24 heures dans le vide sur acide sulfurique : 3,46 o/o; Ru : 18,35; (1,Cl)Ag : 108,2 o/o; calculé pour $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Clen}^2], \text{H}_2\text{O}$: Ru : 18,19; 2IAg + ClAg : 109,6 o/o; H_2O : 3,21 o/o.

D'après l'indication de Werner, cette substance orangée est un sel aquo; bien que la molécule d'eau soit éliminée dans le vide dès la température ordinaire, et rapidement à 130°, il faut la considérer comme de l'eau de constitution; la déshydratation s'accompagne en effet d'un changement de coloration; un cristal orangé de 1 cm. de longueur et pesant 0 g. 2951 a été chauffé 2 heures à 130°; il est devenu opaque et jaune clair; la perte (4,03 o/o) ne s'est pas accrue par un chauffage ultérieur de 3 heures à 130°; elle dépasse un peu la valeur théorique 3,21 o/o, un gros cristal retenant inévitablement de l'eau d'interposition.

0 g. 1393 de sel orangé dissous en 10 cm³ d'eau froide ont été additionnés de 12 cm³ de solution 0,1 N de nitrate d'argent et de deux gouttes d'acide nitrique concentré; au bout d'une demi-heure, le précipité jaune a été séparé, lavé, calciné; il était constitué par de l'iodure d'argent ne contenant pratiquement pas de chlore et représentait 84,2 o/o du produit initial (calculé pour 2IAg : 83,9 o/o).

Le filtrat additionné d'un excès d'ammoniaque a été porté à l'ébullition pendant un quart d'heure; l'excès d'ammoniaque évaporé, un précipité blanc est apparu; j'ai renouvelé le traitement par l'ammoniaque et l'ébullition et j'ai acidulé finalement par l'acide nitrique; le précipité blanc a été séparé, lavé, calciné; il ne contenait pas d'iode et représentait 25,3 o/o du produit initial (calculé pour 1ClAg : 25,6 o/o).

Le chlore est donc bien dissimulé dans cette combinaison

complexe ; il ne précipite pas par le nitrate d'argent, en présence d'acide nitrique à froid ; il n'est libéré que sous l'action de l'ammoniaque ; par contre l'iode est à l'état d'ions libres.

Ni la formule d'un sel aquo $\text{ClH}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}^2) \text{en}^2]$, ni la formule $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl} \text{en}^2], \text{H}^2\text{O}$, qui tient compte de la dissimulation du chlore, ne représentent donc toutes les propriétés de la nouvelle combinaison. Le chlore et la molécule d'eau doivent figurer dans l'ion complexe et la formule doit être $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Cl}.\text{OH}^2) \text{en}^2]$.

J'ai déjà noté une observation analogue pour le ruthénium-IV-nitrosoaquotrichlorure dipyridiné



D'autre part, pour Joly (3), la combinaison



que Werner a considérée comme un sel aquo

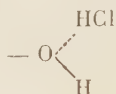


doit être envisagée non pas comme un « hydrate de trichlorure », mais comme un « chlorhydrate d'oxydichlorure », parce qu'elle perd à l'étuve de l'eau et de l'acide chlorhydrique. La perte d'eau et d'acide chlorhydrique ne peut être simultanée pour une molécule ; chaque molécule perd soit de l'eau, soit de l'acide chlorhydrique, ce qui suppose que Cl et H^2O ou ClH et OH sont dans la même sphère d'action. La combinaison de Joly est analogue au complexe diéthylènediaminé et doit être formulée

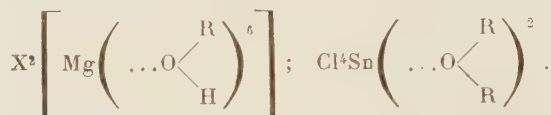


Dans les trois cas il n'est pas nécessaire de faire appel au nombre de coordination 7 que rien ne justifie, mais la coordinence 6 impose une seule place de coordination pour Cl et OH^2 ; on peut admettre que dans ces sels aquo ammoniés, éthylènediaminés ou pyridinés, la molécule

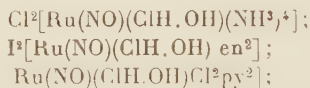
d'acide chlorhydrique est liée par une valence secondaire à l'oxygène de l'oxhydrile.



l'oxygène ayant ainsi une tricoordination qui apparaît dans de nombreux composés d'addition :



Les complexes aquo cités sont alors des chlorhydrates d'hydroxydes :



on s'explique ainsi que la molécule puisse perdre soit OH^2 , soit ClH .

On peut aussi admettre que l'atome de chlore, lié au métal central, est lié d'autre part à la molécule d'eau par une

valence secondaire $-\text{Cl} \dots \text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$; certains atomes ou groupes

d'un ion complexe pourraient retenir d'autres molécules dans leur zone d'influence ; l'eau fixée ainsi doit être plus ou moins mobile suivant la nature de l'atome qui la retient et suivant la nature des autres groupes ou atomes de l'édifice.

Je rappelle que cette conception des sels aquo peut expliquer la présence d'une molécule d'eau en sus de l'hexacoordination dans de nombreux sels complexes (voir page 177 et page 203), surtout lorsque cette eau se comporte comme de l'eau de constitution.

Le chlorhydrate d'iodure de ruthénium-IV-nitrosohydroxo-diéthylènediamine peut être nommé iodure de ruthénium-IV-nitrosochlorhydroxo - (ou chloraquo) - diéthylènediamine ;

pour simplifier, je nommerai par la suite cette substance le diiodure chloro et de la même manière les composés analogues.

*Action de l'acide bromhydrique
sur $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$: diiodure bromo.*

1 g. de $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$ a été dissous à chaud dans 2 cm³ d'acide bromhydrique concentré ($d = 1,37$) ; un précipité rouge en petits grains étant apparu, j'ai ajouté 6 cm³ d'eau pour dissoudre le tout : la solution a été filtrée, évaporée lentement à froid ; j'ai obtenu des lamelles rouges quadratiques de 1 à 2 mm. de côté ; les eaux-mères concentrées au bain-marie bouillant ont fourni une poudre cristalline rouge orangé ; les deux récoltes ont été lavées à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther, et séchées. Elles n'ont rien perdu dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ni en 2 heures à 125°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1710 ; Ru : 17,20 ; Br : 13,75 ; I : 43,07 0/0 ;
calculé pour $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br en}^2]$: Ru : 17,37 ; Br : 13,65 ;
I : 43,36 0/0.

*Action de l'acide iodhydrique sur $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$:
diiodure iodo.*

1 g. de $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{en}^2]$ bien pur a été dissous dans 5 cm³ d'eau bouillante et additionné de 5 cm³ d'acide iodhydrique concentré ($d = 1,94$) ; la solution, évaporée rapidement dans le vide sur l'acide sulfurique, a donné 0 g. 95 de lamelles rouge orangé, denses, mal cristallisées, qui ont été lavées à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther où elles sont peu solubles ou insolubles. Elles n'ont rien perdu dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, ni en 1 heure à 125°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1527; Ru : 15,93; I : 59,80; subst. : 4,327 mg.;
 N : 11,14 0/0; calculé pour : $I^2[Ru(NO)I \text{ en}^2]$: Ru : 16,08;
 I : 60,20; N : 11,06.

Le diiodure iodo a été obtenu aussi en traitant le diiodure chloro par l'acide iodhydrique concentré; à froid la transformation ne se fait pas en quelques minutes; il faut chauffer plusieurs minutes à l'ébullition pour voir apparaître la coloration plus foncée du diiodure iodo et obtenir par refroidissement une précipitation de petits cristaux; ceci est une nouvelle preuve de la dissimulation du chlore dans le diiodure chloro; le diiodure iodo, étant beaucoup moins soluble, devrait précipiter immédiatement à froid s'il s'agissait d'un simple échange d'ions. La solution du diiodure chloro ne précipite pas non plus par addition d'un excès d'iode de sodium, mais, après une ébullition prolongée, se forment des aiguilles jaunes de $I^2[Ru(NO)(OH) \text{ en}^2]$ provenant d'une hydrolyse.

Le diiodure bromo et le diiodure iodo se distinguent donc du diiodure chloro par la facilité avec laquelle on les obtient anhydres; cependant ils existent aussi sous forme hydratée; j'ai obtenu le diiodure bromo en cristaux monocliniques à une molécule d'eau, ressemblant au diiodure chloro, en précipitant le dibromure bromo par un excès d'iode de sodium à froid. Recristallisé à froid en milieu peu acide, le diiodure iodo a fourni, soit des cristaux rouge orangé foncé, monocliniques, à une molécule d'eau (perte à 125° : 2,6; calculé : 2,76 0/0), soit de grandes aiguilles rouge clair de 1 cm. de longueur sur 2 mm. de largeur, efflorescentes, à $2H^2O$ (perte à 125° : 4,9; calculé : 5,39 0/0). Par contre, le diiodure chloro par cristallisation lente à 40° ou à 100° , ou par cristallisation rapide d'une solution sursaturée, n'a donné que des aiguilles monocliniques à une molécule d'eau.

Dibromure bromo. — Ce sel a été préparé en traitant 0 g. 50

de diiodure bromo par 1 g. de bromure d'argent fraîchement précipité et 5 cm³ d'eau avec digestion d'une heure au bain-marie; l'iodure d'argent formé et l'excès de bromure d'argent ont été éliminés et le filtrat, évaporé à la température ordinaire, a donné des lamelles carrées rouge orangé.

Analyse :

Subst. séchée à l'air : 0 g. 1220; Ru : 20,90; Br : 48,60; calculé pour Br²[Ru(NO)Br en²]; Ru : 20,69; Br : 48,78.

Dibromure iodo. — Ce sel a été préparé comme le précédent avec 1 g. de diiodure iodo et 2 g. de bromure d'argent; le filtrat évaporé à la température ordinaire a donné des lamelles carrées rouge orangé, analogues à celles du dibromure bromo.

Analyse :

Subst. séchée à l'air : 0 g. 3062; perte à 135° : sensiblement nulle; Ru : 19,10; I : 24,0; Br : 29,10; calculé pour Br² Ru(NO)I en² : Ru : 18,88; I : 23,57; Br : 29,68.

Dichlorure chloro. — 1 g. 20 de I^rRu(NO)(ClHOH) en², 1 g. de chlorure d'argent fraîchement précipité et 10 cm³ d'eau ont été soumis à une digestion d'une heure à 100°, l'iodure d'argent formé a été éliminé; le filtrat évaporé dans le vide a donné deux sortes de cristaux prismatiques qui ont été séparés à la pince; les uns, beaux cristaux rouge orangé monocliniques, se sont effleuris en quelques minutes et leur hydratation n'a pas été déterminée; les autres, en apparence quadratiques, ne se sont pas effleuris. Ces derniers ont perdu dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique en trois jours ou à 135°, 5,05 o/o de leur poids; calculé 1H²O pour Cl²[Ru(NO)(ClHOH) en²] : 4,78 o/o.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1978; Ru : 26,97; Cl : 28,37 o/o; calculé pour la formule ci-dessus : Ru : 27,04; Cl : 28,29 o/o.

III

**Isomérisie des iodures
de ruthénium-IV-nitrosoiododiéthylènediamine.**

a) *Transformation de $I^2[Ru(NO)Cl\ en^2]$ par chauffage à 130° .*

1 g. d'iodure de ruthénium-IV-nitrosochlorodiéthylènediamine a été dissous dans 5 cm^3 d'eau froide; la solution jaune, neutre au papier de tournesol, après deux heures de chauffage à l'autoclave à 130° , était devenue rouge et acide; 2 heures de chauffage supplémentaire n'ont apporté aucune modification nouvelle. La liqueur a laissé déposer spontanément des petits cristaux rouge foncé, très peu solubles dans l'eau, même à chaud, en trop faible quantité pour l'analyse; par concentration j'ai obtenu des cristaux brillants, noir rougeâtre, groupés en oursins et en dernier lieu des cristaux orangés monocliniques du sel primitif.

Les cristaux brillants ne changèrent pas de poids en 4 heures de séjour à l'étuve à 120° ; ils ne contenaient que des traces de chlore.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1982; Ru : 16,19; I : 59,4; calculé pour $I^2[Ru(NO)I\ en^2]$: Ru : 16,07; I : 60,1 0/0. La teneur en iode est un peu basse l'iode étant, pour une faible part, remplacé par du chlore.

La substance obtenue était donc un diiodure iodo différent du diiodure iodo signalé précédemment.

Dans cette réaction le chlore dissimulé a cédé sa place à l'iode moins électronégatif, suivant une règle très générale (5). Cet échange d'halogène entre le cation complexe et les ions extérieurs étant susceptible de provoquer un remaniement de la molécule, j'ai soumis au même traitement le diiodure iodo.

b) *Transposition de $I^2[Ru(NO)I en^2]$ par chauffage à 130° .*

0 g. 50 d'iodure de ruthénium-IV-nitrosoiododiéthylène-diamine anhydre, obtenu avec le sel hydroxo et l'acide iodhydrique, ont été dissous en 5 cm³; après 2 heures de chauffage à 130° , la solution est devenue acide et plus foncée. Evaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré, elle a donné 0 g. 103 de cristaux rouge très foncé (iodure β) de la couleur des fruits de cassis, puis 0 g. 130 de prismes rouge orangé (iodure α) ayant la forme de $I^2[Ru(NO)(Cl.HOH) en^2]$, puis un mélange de ces deux iodures, enfin des aiguilles jaunes de $I^2[Ru(NO)(OH) en^2]$.

Dans une autre expérience où 2 g. de diiodure iodo ont été chauffés 6 heures à 130° , j'ai pu isoler 0 g. 78 d'iodure β à côté de 0 g. 37 d'aiguilles jaunes de $I^2[Ru(NO)(OH) en^2]$.

Le diiodure iodo en aiguilles à deux molécules d'eau, chauffé 2 heures à 130° , a donné une cristallisation abondante de petits prismes de l'iodure β .

Analyse :

Iodure α			Iodure β		
Prismes rouge orangé			Houppes rouge cassis		
0 g. 1298 subst. séchée à l'air			0 g. 0984 subst. séchée à l'air		
Calculé : $I^2[Ru(NO)I en^2], H^2O$			Calculé : $I^2[Ru(NO)I en^2]$		
	trouvé	calc		trouvé	calc.
H ² O (perte à 130°)	2,62	2,75	néant (même à 150°)	—	—
Ru	15,41	15,63	15,85	16,07	
I	58,32	58,55	60,4	60,2	

D'après ces résultats, les deux iodures diffèrent par la présence d'une molécule d'eau dans le sel orangé. En vérité cette molécule d'eau dépend des circonstances de cristallisation; le sel α desséché, dissous à basse température, évaporé dans le vide à la température ordinaire a cristallisé, avec une molécule d'eau; la solution aqueuse du sel α hydraté, chauffée au bain-marie bouillant, a donné le sel α anhydre rouge orangé. Une molécule d'eau dans le sel α ne suffit donc pas pour expliquer les propriétés différentes des deux combinaisons.

L'iodure β recristallisé dans l'eau donne exclusivement la forme qu'on a dissoute et non l'iodure α et cela, même si on concentre à la température ordinaire, dans le vide, une solution diluée chauffée longtemps pour faire disparaître les germes cristallins; 0 g. 50 d'iodure β chauffés 2 heures à 130° ont recristallisé sous leur forme primitive; le passage de l'iodure α à l'iodure β n'est donc pas réversible.

c) *Comparaison entre les deux diiodures iodo.*

J'ai préparé avec chacun de ces iodures anhydres une solution contenant 0 g. 10 de sel en 5 cm³ d'eau et, à des prises d'essai de 0 cm³ 5 placées dans de petits tubes, j'ai ajouté divers réactifs. Voici le tableau comparatif de quelques réactions obtenues.

Réactif	Iodure α rouge orangé Solution orangée	Iodure β rouge cassis Solution rouge orangée
1 goutte $[\text{IrCl}_6]^- \text{Na}^+ 1/10$	Précipité rouge-brun microcristallin aiguillé, 4 à 5 fois plus abondant qu'avec l'iodure β .	Précipité chamois volumineux; se réduit en un précipité brun microcristallin à grains très fins.
1 goutte $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}]^+ \text{K}^+ 1/10$	Précipité de lamelles brunes très nettes ayant la forme d'un hexagone allongé.	Précipité d'aiguilles rougeâtres.
1 goutte du réactif de Bouchardat (I^3K)	Aiguilles verdâtres comme avec $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}) \text{ en } 2]$	
1 goutte d'une solution d' I^2Hg dans 1K au 1 30	Précipité roux cristallin se formant immédiatement.	Pas de précipité avec 1 goutte de réactif, ni immédiatement avec 5 gouttes; en 15 minutes cristaux assez gros sur parois.
1 goutte d'une solution aqueuse saturée d'acide picrique	Précipité jaune-serin, soluble à chaud, cristallisant par refroidissement en lames parallélogrammiques.	Précipité chamois, moins abondant qu'avec le sel α , cristallisant aussi en lames parallélogramm. mais moins obliques.

d) Faible dissimulation de l'iode dans l'iodure β .

Dans le diiodure chloro, les deux atomes d'iode précipitent facilement par le nitrate d'argent, l'atome de chlore plus difficilement. Le diiodure iodo qui en provient cède facilement presque tout son iode à 60°.

Du nitrate d'argent 0,1 N a été versé goutte à goutte dans une solution maintenue à 60° de 0 g. 1709 d'iodure β en 20 cm³ d'eau, jusqu'à ce que la précipitation cesse; après 24 heures de repos à la température ordinaire, j'ai recueilli 0 g. 1836 d'iodure d'argent correspondant à 58,04 o/o d'iode dans la substance traitée (calculé 60,2 o/o).

e) Essai de transposition de $I^2[Ru(NO)(OH)en^2]$.

J'ai chauffé 8 heures à 130° 0 g. 50 de cet iodure dissous en 5 cm³ d'eau; la solution abandonnée à la cristallisation lente a fourni une seule sorte de cristaux identiques aux cristaux primitifs. Le produit d'une préparation semblable traité par l'acide iodhydrique a donné un diiodure iodo unique. Les lamelles jaunes primitives et les lamelles jaunes obtenues après chauffage prolongé ont été traitées dans les mêmes conditions par



et par l'acide picrique; j'ai obtenu des sels bien cristallisés identiques pour les deux iodures.

..

En résumé, le ruthénium-IV--nitrosopentachlorure de potassium se transforme sous l'action de l'éthylènediamine, puis de l'iodure de sodium, en $[Ru(NO)I^3 en]$, puis en $I^2[Ru(NO)(OH)en^2]$. La substitution de l'amine dans l'ion complexe se fait avec entrée simultanée d'une molécule d'eau: elle accroît la tendance à la formation de composés hydroxo.

L'iodure de ruthénium-IV-nitrosohydroxodiéthylènediamine $I^2[Ru(NO)(OH)en^2]$ se combine avec les hydracides XH en donnant des combinaisons $I^2[Ru(NO)(XH.OH)en^2]$ qui peuvent perdre, soit OH^2 , soit XH ; la mobilité de la molécule d'eau dépend de la nature de X ; elle est plus grande avec l'iode qu'avec le chlore.

L'action directe de l'éthylènediamine sur $[Ru(NO)I^5]K^2$ ne donne pratiquement qu'une série de composés diéthylènediaminés; la série isomère s'obtient par chauffage prolongé de l'iodure $I^2[Ru(NO)Ien^2]$ correspondant à la première série.

CHAPITRE IV

BIBLIOGRAPHIE

1. R. CHARONNAT. *C. R.*, 178 (1924), 1423.
 2. R. CHARONNAT. *C. R.*, 191 (1930), 1453.
 3. A. JOLY. *C. R.*, 108 (1889), 1300. *Encycl. chim.*, III, 17^e cah., 1^{er} fasc., p. 200 (1900)
 4. S. M. JÖRGENSEN. *J. prakt. Chem.* [2], 41 (1890), 448.
 5. G. URBAIN. *Bull. Soc. chim.* [4], 45 (1929), 561.
 6. A. WERNER. *Ber.*, 40 (1907), 2614.
 7. A. WERNER et P. SMIRNOFF. *Helv. chim. Acta*, 3 (1920), 737.
-

CONCLUSIONS

1. Au cours de ces recherches, j'ai préparé plus de cinquante combinaisons nouvelles du ruthénium et plus de vingt types différents de molécules complexes :

$[\text{Ru}(\text{OH}^2)^2\text{Cl}^4]\text{H}$, acides ruthénium-III-diaquotétrachlorhydriques rouge et vert.

$[\text{Ru}(\text{OH}^2)^2\text{Cl}^4]\text{H}.\text{NH}^2.\text{CH}^3$, ruthénium-III-diaquotétrachlorure de méthylammonium.

$[\text{RuCl}^6]\text{K}^3.\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-hexachlorure de potassium.

$[\text{RuCl}^6](\text{NH}^4)^3.\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-hexachlorure d'ammonium.

$[\text{RuCl}^6]\text{Na}^3.12\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-hexachlorure de sodium.

$[\text{RuCl}^6]\text{H}^3\text{py}^3.\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-hexachlorure de pyridinium.

$[\text{Ru py Cl}^5]\text{H}^2\text{py}^2$, ruthénium-III-pyridinopentachlorure de pyridinium.

$[\text{Ru py}^2\text{Cl}^4]\text{H py}$, ruthénium-III-dipyridinotétrachlorure de pyridinium.

$[\text{RuCl}^4\text{py}^2]$, ruthénium-IV-tétrachlorure dipyridiné.

$[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^7]\text{H}^4\text{en}^2$, ruthénium-III-aquoheptachlorure d'éthylènediammonium.

$[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}^7]\text{H}^4\text{en}^2$, ruthénium-IV-hydroxoheptachlorure d'éthylènediammonium.

$2\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3.9\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-trioxalate de potassium.

$2\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3.\text{ClK}.8\text{H}^2\text{O}$, sel double de ruthénium-III-trioxalate et chlorure de potassium.

$\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3(\text{NH}^4)^3, 3\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-trioxalate d'ammonium.

$\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{Na}^3, 5\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-trioxalate de sodium.

$\{ \text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3 \} \cdot {}^8\text{Na}^{10}\text{K}^5, 32\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-trioxalate de sodium et de potassium.

$\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3(\text{Ag}, \text{K})^3, 3\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-trioxalate d'argent et de potassium.

$\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{BaK}, 3\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-trioxalate de baryum et de potassium.

$\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{KH}^2(\text{C}^{24}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2)^2, 4\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-trioxalate de potassium distrychnique.

$\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{H}^3(\text{C}^{24}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2)^3, 12\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-trioxalate tristrychnique.

$\text{RuCl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-dichlorodioxalate de potassium.

$\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^2, n\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-IV-trioxalate de potassium.

$\text{Ru}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{H}^2, (\text{C}^{24}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2)^2, 8\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-IV-trioxalate distrychnique.

$\text{Ru py}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}, 6 \text{ ou } 2\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-III-dipyridinodioxalate de potassium.

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$, ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate de potassium.

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3(\text{C}^2\text{O}^4)]\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$, ruthénium-IV-nitrosotriiodomoxalate de potassium.

$(d + l)_2[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}, 9\text{H}^2\text{O}$, ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de potassium.

$(d + l)[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{Ag}$, ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate d'argent.

$(d + l)[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2]^2\text{Ba}$, ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de baryum.

$(d + l)[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{NH}^4$, ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate d'ammonium.

$(d + l)[\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{Hpy}$, ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalate de pyridinium.

d et l [$\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \text{H}, (\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2), \text{H}^2\text{O}$, d et l -ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates de l -quinine.

d et l [$\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \text{H}, (\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2), \text{H}^2\text{O}$, d et l -ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates de d -quinidine.

d et l [$\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2 (\text{NH}^4), \text{H}^2\text{O}$, d et l -ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates d'ammonium.

d et l [$\text{Ru}(\text{NO}) \text{py} (\text{C}^2\text{O}^4)^2 \text{H. py}$, d et l -ruthénium-IV-nitrosopyridinodioxalates de pyridinium.

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \text{py}^2]$, ruthénium-IV-nitrosochlorodioxalate dipyridiné.

$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH.HCl})\text{Cl}^2 \text{py}^2]$, ruthénium-IV-nitrosochloraquodichlorure dipyridiné.

$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{Cl}^2 \text{py}^2]$, ruthénium-IV-nitrosohydroxodichlorure dipyridiné.

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}^3 \text{en}]$, ruthénium-IV-nitrosotriiodure éthylenediaminé.

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}^3 \text{en}]$, ruthénium-IV-nitrosotrichlorure éthylenediaminé.

α et β $\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I} \text{en}^2]$, iodures de ruthénium-IV-nitrosoiododiéthylènediamine.

$\text{Br}^2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I} \text{en}^2]$, bromure de ruthénium-IV-nitrosoiododiéthylènediamine.

$\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br} \text{en}^2]$, iodure de ruthénium-IV-nitrosobromodiéthylènediamine.

$\text{Br}^2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br} \text{en}^2]$, bromure de ruthénium-IV-nitrosobromodiéthylènediamine.

$\text{Cl}^2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl} \text{en}^2]$, chlorure de ruthénium-IV-nitrosochlorodiéthylènediamine.

$\text{I}^2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH.HCl}) \text{en}^2]$, iodure de ruthénium-IV-nitrosochloraquodiéthylènediamine.

2. Quelques-unes de ces combinaisons ont permis de mettre en évidence des analogies très étroites entre le ruthénium-III et d'autres métaux trivalents.

3. J'ai démontré que l'existence de paires d'isomères dans les chlorosels potassiques du ruthénium, — isomérisation en

contradiction avec la théorie de Werner, — n'était point réelle; le chlorosel brun de Claus considéré par divers auteurs comme un chlororuthénite est un hydroxopentachlororuthéniate.

4. J'ai montré le premier que les solutions dites de sesquichlorure de ruthénium contenaient un mélange de chlorures de ruthénium-III et de ruthénium-IV; j'ai précisé les conditions dans lesquelles on peut préparer le trichlorure vrai qui est insoluble dans l'eau et j'ai donné une interprétation de sa formation.

5. Le ruthénium, ordinairement hexacoordonné, prend parfois la coordinence 8.

6. J'ai découvert dans les combinaisons du ruthénium l'existence de l'isomérisie *cis-trans* et de l'isomérisie optique.

7. Un nouveau cas de syncristallisation d'inverses optiques en proportions inégales a été signalé.

8. La pyrolyse des chlorosels potassiques en atmosphère chlorhydrique a été étudiée: le ruthénium-III-pentachlorure de potassium qui se forme dans la pyrolyse de $[\text{RuCl}_6]\text{K}^2$ et de $[\text{Ru}(\text{OH}^2)\text{Cl}^5]\text{K}^2$ manifeste des propriétés additives.

9. Les combinaisons nitrosées du ruthénium ont une robustesse remarquable, tandis que les combinaisons non nitrosées sont assez souvent des complexes imparfaits.

10. La théorie électronique de Sidgwick est en contradiction avec la robustesse particulière de plusieurs combinaisons du ruthénium.

11. Les composés simples ou complexes du ruthénium trivalent ont une tendance très marquée à passer par oxydation au ruthénium tétravalent.

12. Les chlorosels pyridinés non nitrosés du ruthénium ont une aptitude exceptionnelle à subir la réaction d'Anderson (dissimulation de la pyridine dans l'ion complexe).

13. Pour deux combinaisons, la conception des sels aquo selon Werner ne représente pas exactement les faits; l'eau est coordonnée avec un autre groupement ou atome; il faut

considérer un second centre de coordination autour de l'atome d'oxygène.

14. L'eau dite de cristallisation se comporte souvent comme de l'eau de constitution, même lorsque son élimination est facile ; l'eau du fer-III-aquopentachlorure, complexe très imparfait, est statiquement équivalente à l'eau du ruthénium-III-aquopentachlorure. Ce rôle de l'eau et la variabilité de la coordinence expliquent les propriétés singulières de certaines combinaisons : ruthénium-III-dipyridinodioxalates.

15. Le modèle octaédrique de Werner ne représente pas toujours tous les faits observés ; un modèle cubique ou rhomboédrique paraît préférable dans quelques cas (métallotrioxalates, ruthénium-III-dipyridinodioxalates).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Recherches expérimentales
sur le pouvoir rotatoire des solutions de nicotine.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 Mai 1931.

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

